

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

**Derivados de metales alcalinos y metales de transición de
hidrocarburos acetilénicos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Loreto Ballester Reventos

Madrid, 2015

^{BAL}
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

BIBLIOTECA UCM



5303527623

Serie A-n.º 217

SECCION DE QUIMICAS

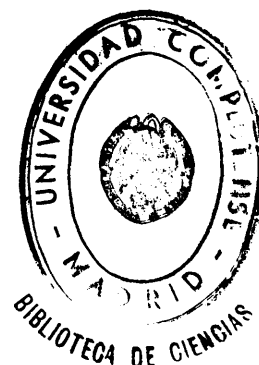
**DERIVADOS DE METALES ALCALINOS
Y METALES DE TRANSICION
DE HIDROCARBUROS ACETILENICOS**

TESIS DOCTORAL

por

LORETO BALLESTER REVENTOS

**Publicaciones de la Facultad de Ciencias
MADRID, 1974**



R. 530.322

ISBN - 84 - 600 - 6575 - 5

Depósito Legal: M. . 33917- 1974
Impreso por el Servicio de Publicaciones de la Facultad de Ciencias
Universidad Complutense de Madrid

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Química Inorgánica "Elhúyar" del CSIC, cuyo Director es el Prof. Gutiérrez Ríos, y bajo la dirección de la Dra. Dña. Amelia Santos Macías.

Agradezco su colaboración a todas las personas que han contribuido a la realización de este trabajo.

INDICE

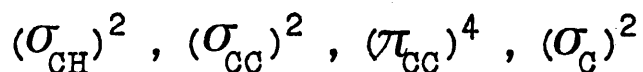
I .- INTRODUCCION	9
1.- Preparación y propiedades del p-dietinilbenceno	13
2.- Características de los iones $RC\equiv C^-$	21
3.- Alquinil-compuestos de los metales de transición	28
A. Preparación	28
B. El NH_3 líquido como disolvente	30
C. Derivados de Ni(II)	33
D. Derivados de Pd(II)	38
E. Derivados de Pt(II)	39
F. Alquinil-derivados de los metales del grupo del Ni en estado de oxidación distinto al divalente	43
G. Naturaleza del enlace $M-C\equiv CR$	44
H. Estabilidad	51
II.- PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS	59
1.- Aparatos y técnicas de preparación y estudio	59
2.- Preparación y caracterización de los productos de partida	68
A. Acetiluros de Li, Na y K y fenil-litio	68
B. Rubidio y cesio	70
C. Amiduros de K, Rb y Cs	70
D. Complejos de Ni y Pd	70
E. Síntesis y caracterización de p-dietinilbenceno y p-dietinilbenceno _{1,10}	76
F. Estudio del espectro vibracional de H_2p-DEB y D_2p-DEB	80
3.- Preparación y estudio de los derivados de los metales alcalinos, M_2 p-DEB, (M = Li, Na, K, Rb y Cs)	101
A. Síntesis	101

B. Estudio del espectro infrarrojo	108
C. Descomposición térmica de $\text{Na}_2\text{p-DEB}$ y $\text{K}_2\text{p-DEB}$	120
4.- Preparación y estudio de derivados de Ni(II) y Pd(II) del fenilacetileno y p-dietinilbenceno	131
A. Síntesis y propiedades de derivados de Ni(II) y Pd(II) del $\text{H}_2\text{p-dietinilbenceno}$	131
B. Preparación y propiedades de alquini- nilocomplejos de Ni(II) y Pd(II) - del p-dietinilbenceno y fenilaceti- leno con ligandos trifenilfosfina	135
i) Reacciones de los compuestos $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2]$, ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}, \text{SCN}$), con $\text{M}_2\text{p-DEB}$, ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$)	136
ii) Reacciones de amonación de los compuestos $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2]$, ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}, \text{SCN}$)	138
iii) Reacciones de $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2]$ y $\text{PhC}\equiv\text{CM}$, ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$)	140
iv) Reacción de $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$ y $\text{K}_2(\text{p-DEB})$	145
C. Interpretación estructural de las propiedades y estudio de la esta- bilidad de los alquini- nilocomplejos de Ni(II) y Pd(II) preparados	146
D. Estudio del espectro infrarrojo de los alquini- nilocomplejos de Ni(II) y Pd(II)	152
III.- CONCLUSIONES	161
IV .- BIBLIOGRAFIA	167

I. INTRODUCCION

I. INTRODUCCION

Los iones acetiluro $\text{HC}\equiv\text{C}^-$, cuya configuración electrónica es



son isoelectrónicos con el ion CN^- y las moléculas neutras CO y N_2 .

Los compuestos organometálicos que contienen el grupo $\text{RC}\equiv\text{C}-$ pueden manifestar un comportamiento de tipo iónico, como en el caso de los derivados de los metales alcalinos, o presentar características covalentes como los derivados del Hg. Con los metales de transición pueden dar lugar a alquiniolocomplejos en los que el ligando forma parte de un anión complejo o de una especie compleja neutra.

Los compuestos de estequiometría $\text{MC}\equiv\text{CR}$, ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$), son conocidos desde 1898 en que fueron sintetizados por Moissan (1). Lieberman (2), en 1865, preparó derivados del tipo $\text{AgC}\equiv\text{CR}$, ($\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$).

Nuestro trabajo se centra, dentro de los alquiniolocomplejos de los metales de transición, en el grupo del Ni. Fue Nast, en 1958, quien inició su estudio con la preparación de compuestos del tipo $\text{M}'[\text{M}(\text{C}\equiv\text{CR})_z]$ ($\text{M}=\text{metal de transición}$, $\text{M}'=\text{metal alcalino o alcalinotérreo}$).

Calvin y Coates (4) , en 1958, describieron la obtención de la especie neutra $\text{trans} - [(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$, iniciando una serie de investigaciones sobre compuestos de este tipo con Ni, Pd y Pt , que fueron continuados por Chatt y Shaw (5), Collamati (6) y por Masai y col. (7) . Stone y col. (8) , en sus trabajos con hidrocarburos fluorados han preparado derivados de 3,3,3, trifluoropropino y metales de este grupo.


Como se pone de manifiesto más adelante , gran número de estos trabajos sobre alquiniilocomplejos tienen su origen en el interés creciente en los últimos años , por el estudio de procesos de polimerización catalizados por complejos metálicos del grupo del Ni .

Los estudios realizados sobre alquiniilocomplejos de metales de transición lo han sido casi exclusivamente sobre derivados de hidrocarburos acetilénicos con un solo grupo alquino . Wallenwein (9) ha llevado a cabo la preparación de derivados de Ni(II), Pd(II) y Pt(II) con el hidrocarburo $\text{C}_6\text{H}_5(\text{o}-\text{C}\equiv\text{CH})_2, (\text{H}_2\text{o}-\text{DEB})$, con el fin de estudiar la posibilidad de que diera lugar a la formación de quelatos.

Con esta tesis se han iniciado en este Departamento los trabajos de investigación en el campo de los Compuestos Organometálicos , en concreto de los derivados metálicos de los hidrocarburos acetilénicos $\text{RC}\equiv\text{CH}$, por lo que ha sido necesario poner a punto diversas técnicas de preparación , manipulación e identificación de estos compuestos, de por sí poco estables . Para iniciar los estu-

dios en este campo nos ha parecido interesante sintetizar dos tipos de compuestos claramente diferenciados por el tipo de enlace : los derivados de los metales alcalinos , de enlace fundamentalmente iónico , y los derivados de los metales del grupo del Ni , cuyo enlace es de coordinación . Los derivados de los metales alcalinos son además productos de partida para la síntesis de los complejos.

Después del estudio bibliográfico completo sobre los alquinilocomplejos de Ni, Pd y Pt , el estudio se ha centrado en los compuestos de Ni y Pd por ser mucho mayor el volumen de trabajos publicados para el Pt .

Se han elegido fundamentalmente los derivados del $\text{HC}\equiv\text{C}$  $\text{C}\equiv\text{CH}$, ($\text{H}_2\text{p-DEB}$) , y , en algún caso del $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$. El p-dietinilbenceno presenta la particularidad de poseer dos grupos funcionales $-\text{C}\equiv\text{CH}$, lo cual hace posible la formación de polímeros .

Se ha considerado necesario hacer un estudio detallado del espectro IR del $\text{H}_2\text{p-DEB}$, lo cual facilita la asignación de frecuencias en los espectros IR de sus derivados metálicos .

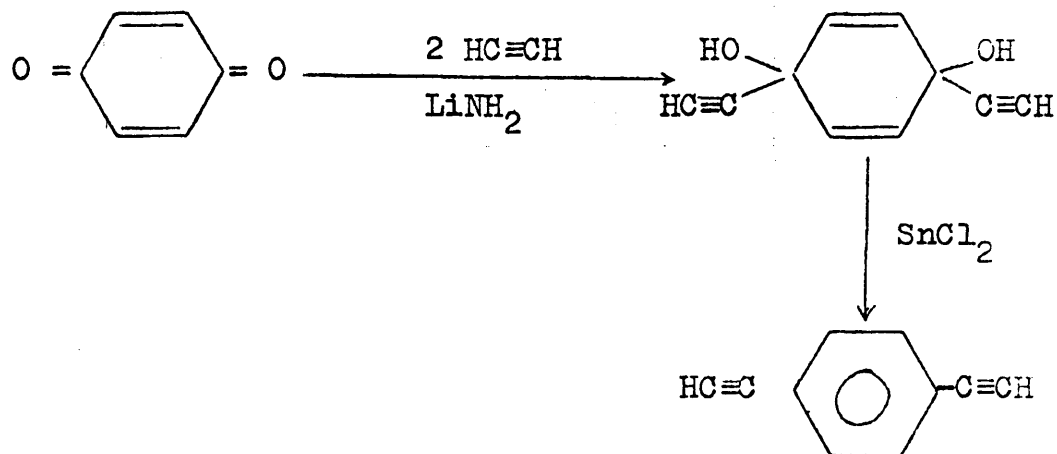
Con vistas a un estudio sistemático de la estabilidad de estos compuestos , ha parecido conveniente iniciar este estudio con el de la estabilidad térmica de los derivados de los metales alcalinos , que presentan el caso límite de enlace iónico y cuyo comportamiento se deberá fundamentalmente a los iones alquiniluro.

En algunos casos es preciso también estudiar las interacciones de los productos de partida que contienen el metal de transición con el disolvente empleado, (NH_3 líquido o NH_3 /éter) con vistas a un mejor conocimiento de las especies existentes en disolución , lo cual puede servir de base para la comprensión del mecanismo de la reacción de síntesis de estos compuestos .

I. PROPIEDADES DEL p-DIETINILBENCENO

A. Preparación

El p-dietinilbenceno fue sintetizado por Deluchat (10) , en 1930 , a partir del 1,4-bis(1,2 dibromoetil)-ben^uceno por tratamiento con potasa alcohólica . Ried (11) lo obtuvo posteriormente a partir de la benzoquinona



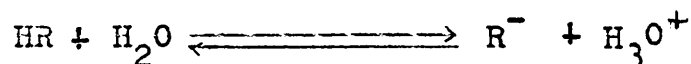
El procedimiento utilizado en este trabajo es el descrito por A.S. Hay (12), que consiste en la bromación de una mezcla comercial de m- y p-divinilbencenos, separación del 1,4-bis(1,2 dibromoetil)-ben^uceno y tratamiento de este último con t-butilato de potasio.

B. Propiedades ácidas

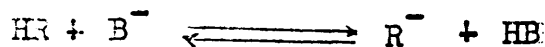
Los hidrocarburos acetilénicos se comportan en medio acuoso como ácidos muy débiles. La facilidad con que el hidrocarburo da lugar a la formación del carbanión correspondiente es lo que determina su acidez.

La transformación de un hidrocarburo en un carbanión, con pérdida de un protón, supone una energía considerable. En el caso de los hidrocarburos acetilénicos esta energía es menor, debido a que el átomo de carbono se encuentra en un estado especial de hibridación. También es menor esta energía para los hidrocarburos que poseen un enlace C-H conjugado con un sistema insaturado (del tipo del ciclopentadieno, indeno).

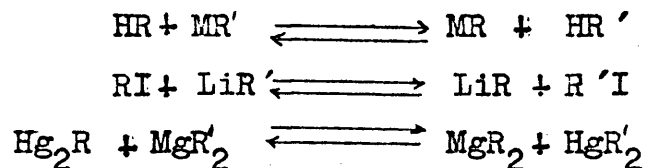
La acidez de un hidrocarburo puede ser considerada desde el punto de vista termodinámico o cinético. La acidez termodinámica viene determinada por la constante de equilibrio K, entre el ácido HR y su base conjugada R⁻



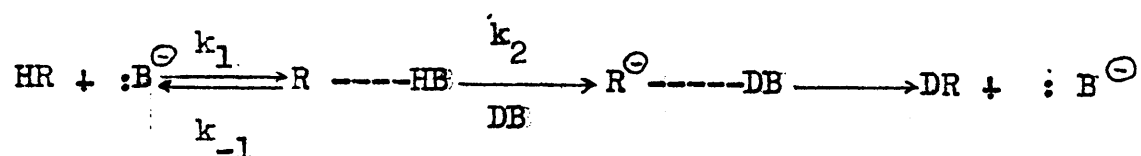
y la acidez cinética, por la velocidad con que es liberado un protón bajo la influencia de la base que entra:



La escala termodinámica se ha establecido a partir de los equilibrios:



La escala cinética de acidez se basa en estudios de intercambio isotópico.



Para este proceso se pueden distinguir dos casos límites sobre una base cinética. En el primero, en que la etapa determinante de la velocidad es la disociación del enlace C-H, $k_2 \gg k_1$ y la constante observada es igual a k_1 . En el segundo, $k_1 \gg k_2$ y $k_{\text{obs}} = Kk_2$ donde $K = k_1/k_{-1}$ es la constante de equilibrio.

Por tanto, solo existirá una relación lineal entre k , constante de disociación y la constante de velocidad de la disociación, determinada por intercambio isotópico, cuando la etapa determinante de la velocidad es la disociación. La falta de concordancia entre datos termodinámicos y cinéticos para la acidez del acetileno y fenilacetileno se debe a que no se cumple la condición anterior.

Cram (13), a partir de una serie de datos sobre constantes de equilibrio y velocidades de intercambio isotópico, estableció la escala de acidez más completa conocida, a la que llamó MSAD, por haber sido McEwen, Streitwieser, Applequist y Dessy quienes realizaron estos estudios.

El mayor o menor grado de acidez de un hidrocarburo dependerá del grado de estabilidad del carbanión formado. Esta estabilidad dependerá fundamentalmente de la estructura de la molécula y de la naturaleza del disolvente. Tendrán gran influencia sobre ella el efecto inductivo de los sustituyentes, la tendencia a la hiperconjugación y la

presencia de orbitales d vacantes en el átomo contiguo. El aumento de carácter s en el enlace C-H determina un aumento de acidez, como consecuencia del orden decreciente de electronegatividad $sp^3 < sp^2 < sp$, del radical a que pertenece el C del grupo C-H considerado.

compuesto	hibridación	%carácter s	pK_a
$HC \equiv CH$	sp	50	25
$H_2C = CH_2$	sp^2	33	36,5
$CH_3 - CH_3$	sp^3	25	46

Wittig (14), al estudiar los efectos de diferentes sustituyentes sobre la capacidad del fenil-litio para metalar hidrocarburos aromáticos, encontró que esta capacidad depende del "relajamiento" del enlace C-H producido por el sustituyente. Los grupos aceptores de electrones (efecto-I) favorecen la metalación, mientras que los dadores (efecto+I) tienen un efecto opuesto. La reducción de la acidez, especialmente sobre el hidrógeno en posición orto, hace pensar que el efecto del sustituyente es casi exclusivamente de tipo inductivo.

Es de esperar un aumento de acidez en el acetileno al sustituir un hidrógeno por un grupo fenilo.

Para los fenilacetilenos sutituidos el valor de pK_a oscila entre 17 (m-Cl) y 21 (H). En el caso de fenilacetilenos sustituidos con F y CF_3 se observa, que los derivados m- sustituidos presentan un mayor carácter ácido que

los p- sustituidos, como resultado de efectos inductivos. Sin embargo los efectos de campo, que operan en el sentido de disminuir la acidez, dan lugar a que los o- sustituidos sean menos ácidos de lo que era de esperar. El hecho de que estos derivados sean todavía más ácidos que el compuesto no sustituido hace pensar que el efecto inductivo es ligeramente superior al efecto de campo (15).

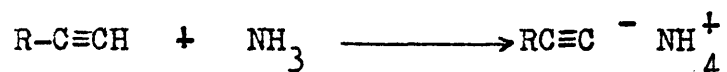
Para los hidrocarburos con dos grupos $-C\equiv CH$ sobre un anillo bencénico es de esperar, dado el efecto $-I$ del grupo $-C\equiv CH$, que tendrá lugar un aumento de acidez respecto a la del fenilacetileno. El grado de acidez dependerá de la posición relativa de los dos grupos $-C\equiv CH$.

La acidez de H_2p -DEB ha sido determinada por Dessy (16) a partir de datos de velocidad de intercambio H-D. Wallenwein (9), a partir de medidas de conductividad en NH_3 liq. obtuvo un valor de $K_c = 7 \cdot 10^{-6}$ para el H_2o -DEB, siendo $K_c = \frac{\Lambda_c^2 C_o}{(\Lambda_o - \Lambda_c) \Lambda_o}$ según la ley de dilución de Ostwald para disoluciones diluidas y C_o , la concentración iónica total.

Compuesto	K_a	referencia
$HC\equiv CH$	10^{-25}	(16)
$PhC\equiv CH$	10^{-21}	(16)
H_2p -DEB	10^{-15}	(16)
H_2o -DEB	$7 \cdot 10^{-6}$	(9)

El método utilizado no conduce a resultados muy buenos para la determinación de la constante de disocia-

ción (17). En cualquier caso el valor calculado no ofrece posibilidades de comparación con los demás datos indicados dado que la acidez fue determinada en este caso en NH_3 líq. cuyo carácter fuertemente básico favorece la ionización:



El mismo autor, al tratar de aplicar al $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ el método conductimétrico para la determinación de K_c , no obtuvo ningún resultado, por estar este hidrocarburo tan poco disociado en NH_3 líq. que su conductividad es prácticamente igual a la del disolvente.

Experimentalmente ha podido comprobarse en el trabajo objeto de esta tesis, el carácter ácido creciente en la serie $\text{HC}\equiv\text{CH}$ $\text{H}_2\text{p-DEB}$ por medio de reacciones del tipo $\text{HR} + \text{MR}' \longrightarrow \text{MR} + \text{HR}'$, que puede considerarse como de desplazamiento, de carácter general, de un ácido más débil (HR) de su sal (MR) por la acción de un ácido más fuerte (HR'). Esta reacción se ha utilizado para la preparación de derivados alcalinos del $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ y $\text{H}_2\text{p-DEB}$, utilizando $\text{MC}\equiv\text{CH}$ (M= metal alcalino) como agente metalante en NH_3 líquido. Al considerar las propiedades de este disolvente y su influencia en estos procesos de metalación hay que destacar, su carácter fuertemente básico. Según Jolly (18), el aumento de acidez de un ácido débil en NH_3 líquido vendrá dado por la relación

$$\text{pK}(\text{NH}_3) = \text{pK}(\text{H}_2\text{O}) - 12$$

Hay que tener en cuenta que, dado el valor de la constante dieléctrica del NH_3 , $D= 23$ a -33°C (19), las sus

tancias que presentan disociación se comportarán en NH_3 líquido como electrolitos más débiles que en agua, ya que el ácido conjugado de este disolvente se unirá formando pares iónicos $\text{RC}\equiv\text{C}^- \cdot \text{NH}_4^+$ o agregados mayores.

C. Formación de polímeros

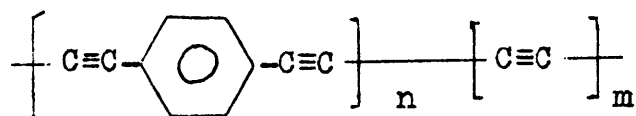
Los hidrocarburos acetilénicos del tipo $\text{RC}\equiv\text{CH}$ dan lugar a polímeros resistentes a la temperatura con propiedades semiconductoras. Aunque no se ha formulado todavía una teoría aplicada a los diferentes tipos de polímeros, se acepta generalmente que la conductividad electrónica en sistemas que presentan una conjugación elevada está relacionada con la deslocalización de electrones (20).

El $\text{H}_2\text{p-DEB}$ se polimeriza al ser calentado a temperaturas entre 150 y 400°C, en ausencia de catalizadores, para dar lugar a especies polímeras, homopolímeras o copolímeras, de peso molecular variable según la temperatura y de gran resistencia térmica, que manifiestan poseer alta concentración de partículas paramagnéticas y conductividad eléctrica apreciable (21,22,23).

Broude, Goldanskii y Gordon (24), en un estudio de polimerización realizado con monocristales de $\text{H}_2\text{p-DEB}$, encontraron que se polimerizaban parcialmente por irradiación UV a temperatura ambiente durante 10 horas o por irradiación γ a 77°K. Durante la irradiación tomaron color amarillo, pero no cambiaron de forma o dimensiones.

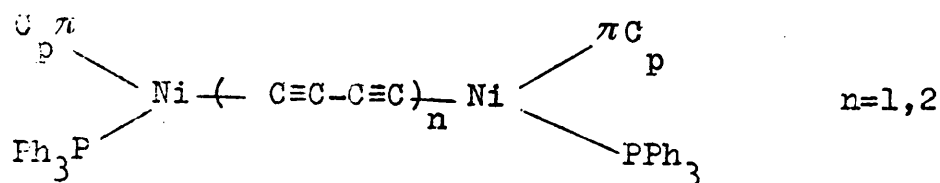
El mejor método de preparación de poli-inos son las

reacciones de acoplamiento oxidativo, descrito primeramente por Glaser en 1869 y modificado posteriormente por Eglinton (25) y por Hay (26). Este método ha sido aplicado al H_2p -DEB para la preparación de homopolímeros y copolímeros del tipo



entre otros. Todos ellos muestran conductividad p- y n- y dan señales EPR (27, 28).

El método del acoplamiento oxidativo ha sido aplicado por Masai y col. (29) para la preparación de complejos en los que dos átomos metálicos de transición están unidos por una cadena de tipo poliacetilénico conjugado. Estos investigadores han obtenido por este método compuesto del tipo



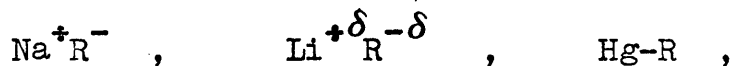
Hay (30) ha utilizado este procedimiento para obtener altos polímeros unidos a través de heteroátomos, como P(III) y Si(IV). En el caso del Hg (II) la insolubilidad de la especie $\left[\text{Hg} - C \equiv C - C_6H_4 - C \equiv C \right]_n$, impide la aplicación del acoplamiento oxidativo para la preparación de polímeros derivados del H_2p -DEB.

2. CARACTERISTICAS DE LOS IONES $RC\equiv C^-$

A. Propiedades básicas

Los iones alquíniluro $RC\equiv C^-$ son carbaniones, bases conjugadas de los correspondientes hidrocarburos acetilénicos.

Las reacciones de estos carbaniones están relacionadas con la preparación de compuestos organometálicos, especialmente del grupo IA. En los compuestos organometálicos del tipo M-R puede observarse la transición hacia un mayor carácter covalente en función de las características del metal:




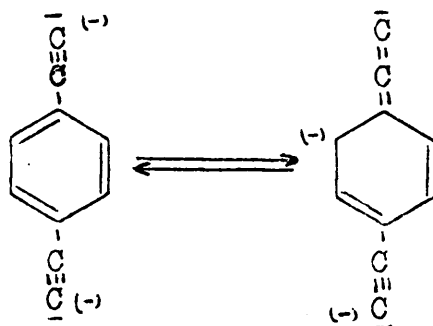
que se reflejará en un cambio en las propiedades químicas y fisicoquímicas.

La estabilidad de los carbaniones está relacionada con la posibilidad de deslocalización de la carga negativa por conjugación. Cuando exista esta conjugación, las disoluciones serán coloreadas y el color dependerá del grado de conjugación (31).

hidrocarburocolor del carbanión

acetileno	incoloro
fenilacetileno	"
indeno	amarillo
fluoreno	naranja
difenilmetano	rojo naranja
dinaftilmetano	verde

En el dianión $^{-}\text{C}\equiv\text{C}$  $\text{C}\equiv\text{C}^{-}$, (p-DEB) $^{2-}$, no existe posibilidad de deslocalización por conjugación de los pares electrónicos que se encuentran en híbridos sp de los átomos de C acetilénicos. Sí puede tener lugar, sin embargo, una conjugación entre el anillo bencénico y los pares electrónicos situados en los orbitales π acetilénicos. Esta deslocalización daría lugar a las formas mesómeras.



Para los iones acetiluro el origen de su estabilidad reside en que la electronegatividad de un átomo de carbono con hibridación sp es mayor que si presenta hibridación sp^2 ó sp^3 .

Los iones alquíniluro, por ser bases conjugadas de ácidos muy débiles, poseerán un fuerte carácter básico, por lo que experimentarán el proceso de hidrólisis en cualquier medio protónico (agua, ácidos, alcoholes...)



Los iones $\text{RC}\equiv\text{C}^-$ se comportan como bases de Lewis frente a iones metálicos de transición y dan lugar a la formación de compuestos de coordinación.

Puesto que más adelante se hace un estudio del enlace en estos compuestos, nos limitaremos aquí a indicar las características de la especie $\text{RC}\equiv\text{C}^-$ como dador.

Según la clasificación establecida por Pearson(32) para los ácidos y bases, en blandos y duros, podemos considerar los iones alquiniluro como bases blandas, que tenderán a coordinarse a ácidos blandos (33).

Como todos los ligandos cuyo átomo donador es el C el grupo alquinilo da lugar a valores de Δ grandes, es decir, se trata de un ligando de campo fuerte en la aproximación del campo del cristal, lo que indica, al aplicar el cálculo de O.M. que el enlace M-C tendrá un carácter bastante covalente.

Como consecuencia de su fuerte carácter dador, este grupo produce una influencia trans apreciable, que se pone de manifiesto en longitudes de enlace mayores que las esperadas y constantes de fuerza bajas para el enlace M-Y situado en trans respecto a M-C.

Hill, Pratt y Williams (34) concluyen, de estudios realizados sobre la variación de $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ en la cianocobalamina, al sustituir el ligando 5, 6-dimetilbencimidazo-

lil por diferentes ligandos de carácter aniónico, que la carga negativa, transmitida desde el ligando aniónico al Co (III) a través del enlace, varía en orden creciente con el ligando coordinado: $n\text{-Pr} > -\text{Et} > -\text{Me} > -\text{CH}_2-\text{CF}_3 > -\text{C}\equiv\text{CH} > -\text{CN} > \text{OH} > \text{H}_2\text{O}$

Parshall (73) aplica el método de Taft y col. a fluorofenilcompuestos del tipo $\text{trans-}[(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}(\text{m-FC}_6\text{H}_4)\text{X}]$ (X=ligando aniónico). Considera que el desplazamiento químico del ^{19}F depende sólo del efecto inductivo de X, y de los resultados obtenidos deduce que el carácter dador de $\text{PhC}\equiv\text{C}^-$ es mayor que el del grupo CN^- y menor que el de las fosfinas y los grupos alquilo y arilo.

La existencia en el ion alquiniluro de orbitales vacíos de tipo π , correspondientes a los orbitales π^* del sistema $-\text{C}\equiv\text{C}-$, permite pensar en la posibilidad, para los alquinil-complejos, de un enlace adicional de tipo $\pi\text{M} \rightarrow \text{C}$. Esto permitiría a los ligandos alquiniluro la estabilización de complejos en los que el metal se encuentra en estado de oxidación bajo. Este carácter aceptor sería menor que el de CO y PR_3 , que son especies neutras.

Cabe pensar, dado el carácter aniónico de $\text{RC}\equiv\text{C}^-$, que dé lugar a complejos de metales de transición en estado de oxidación alto análogos a los ciano-halo-complejos de Pt (IV), $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{X}_2^{2-}$, o al cloruro de trimetil-platino (IV). En la bibliografía no se encuentran descritos alquinil-complejos de este tipo, excepto hidruros complejos $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtH}_2(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ ($\text{R} = \text{cyclohexyl-OH}$), descritos por Nelson, Jonassen y Roundhill (80). Este compuesto se forma en la reacción de $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$ con el hidrocarburo correspondiente

constituye una excepción, originada por impedimentos estéticos, ya que esta reacción conduce ordinariamente a compuestos $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{HC}\equiv\text{CR})$.

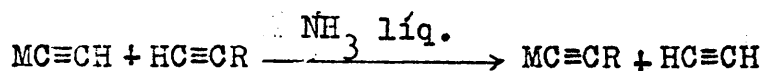
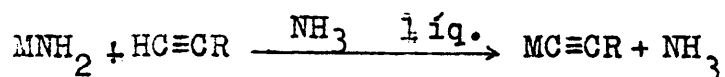
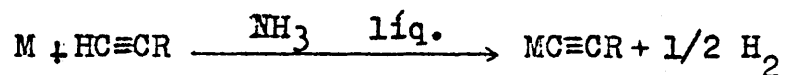
B. Derivados de los metales alcalinos

Como se ha indicado anteriormente, para un hidrocarburo $\text{HC}\equiv\text{CR}$ los compuestos $\text{MC}\equiv\text{CR}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) son los que tendrán el enlace $\text{M}-\text{C}$ con mayor carácter iónico. Dentro de esta serie los de Cs serán los más iónicos.

Dentro de los derivados de los metales alcalinos, hay que considerar aparte a los organolíticos por las características peculiares de este metal.

Son muy pocos los datos que existen en la bibliografía sobre los derivados $\text{MC}\equiv\text{CR}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), especialmente sobre los de los dos últimos metales. Los derivados del acetileno fueron obtenidos por Moissan (35) haciendo pasar una corriente de acetileno sobre el metal a temperatura elevada. Se han obtenido también por reacción de acetileno con el metal disuelto en NH_3 líquido o en suspensión en disolventes orgánicos.

Los derivados alcalinos del propino, fenilacetileno y $\text{H}_2\text{o-DEB}$ (36,37) se han preparado como se indica en los esquemas siguientes:



Estos compuestos $MC \equiv CR$ son, como los alquil- y aril- derivados análogos, insolubles en disolventes del tipo de las parafinas, insolubilidad que se relaciona con la posible formación de agregados de estructura y grado de polimerización desconocidos (38) y manifiestan una gran reactividad dada la naturaleza básica del carbanión.

No se conocen datos de energías de disociación para el enlace M-C en estos compuestos, aunque se cree que deben ser menores de $55 \text{ Kcal. mol}^{-1}$, que es la energía correspondiente al enlace C-Li (39). Para los enlaces C-Rb y C-Cs se calcula una energía de disociación de 40-45 Kcal. mol^{-1} (40). Corbellini y Turner, mediante el estudio de la descomposición de los acetiluros con formación de carburos a 200°C en corriente de N_2 , establecen la secuencia de estabilidad $K, Rb > Cs > Na > Li$.

Weiss y Plass (41) han determinado, por difracción de rayos X, las estructuras cristalinas de los acetiluros de Na, K, Rb y Cs y de los propiniluros de Na y K. Su estructura es laminar, con los átomos de H o grupos metilo hacia fuera. Cada ión metálico situado en el interior de la lámina está unido a un átomo de C, a la vez que rodeado de otros grupos M-C situados antiparalelamente, de forma que el átomo M queda frente a los dos átomos de C del triple enlace.

Los compuestos organolíticos presentan características peculiares debido a que, en la serie de los alcalinos, el litio es el que posee mayor electronegatividad, radio menor, potencial de ionización más elevado y energía de promoción s-p pequeña. En consecuencia, los enlaces R-Li son los más covalentes de la serie, aunque se ha demostrado recientemente que la participación iónica no es despreciable. Hay que destacar también, como resultado de todo esto, la tendencia del Li a la coordinación tetraédrica.

Ebel (42) aplicando el principio de igualación de la electronegatividad, calcula para el $\text{LiC}\equiv\text{CH}$ un 71% de carácter iónico y posteriormente Veillard (43) ha asignado una carga residual de 0,78 al átomo de Li en el mismo compuesto frente al valor de 0,27 calculado por Baird (44) para el MeLi . Respecto a la asociación, fenómeno muy estudiado en los alquilderivados de este metal, hay una falta total de datos experimentales relativos a los alquínil-litio

La preparación de compuestos $\text{LiC}\equiv\text{CR}$ se lleva a cabo con RLi (R= alquilo o arilo) como agentes metalantes.

La aplicación de los métodos indicados para la preparación de los derivados correspondientes a hidrocarburos acetilénicos con dos grupos funcionales $-\text{C}\equiv\text{CH}$, como $\text{C}_6\text{H}_4(\text{o}-\text{C}\equiv\text{CH})_2$ (37) y $\text{C}_6\text{H}_4(\text{p}-\text{C}\equiv\text{CH})_2$ que se describen en esta tesis, conduce a los compuestos disustituídos. Se ha puesto de manifiesto la existencia en disolución de la especie monosustituída en el curso de la valoración conductitimétrica del $\text{C}_6\text{H}_4(\text{o}-\text{C}\equiv\text{CH})_2$ con NH_2K en NH_3 líquido (9). También en este trabajo se pone de manifiesto la formación de la sal monoalcalina del p-DEBH₂, cuya solubilidad en el me

dio de reacción no permite que sea aislada en grado de pureza analítica.

3.- ALQUINIL-COMPUESTOS DE LOS METALES DE TRANSICION

A. Preparación

Entre los posibles métodos para la preparación de alquínil-complejos de metales de transición el más utilizado es el de sustitución de ligandos. La introducción del ligando $RC\equiv C^-$ se lleva a cabo por medio de derivados organolíticos $RC\equiv CLi$ o magnesianos $RC\equiv CMgX$, las sales sódicas o potásicas correspondientes y, en algunos casos, por reacción directa con el hidrocarburo. Para la obtención de derivados del Pt(II) se ha utilizado también la adición oxidativa a compuestos de Pt(0).

Los disolventes utilizados son de tipo éter en el caso de los derivados organolíticos y magnesianos y NH_3 líq en el caso de las sales sódicas y potásicas. Los bajos rendimientos alcanzados con los magnesianos han conducido a la utilización creciente de las sales alcalinas en NH_3 líq como medio de reacción. La conveniencia de llevar a cabo estas reacciones en fase homogénea es el origen de la utilización de tiocianatos, yoduros, etc. cuando el medio de reacción es el NH_3 líquido, por ser las más solubles en general en este disolvente.

Los métodos de síntesis utilizados pueden resumirse en el esquema general de la Figura 1.

B. El NH_3 líquido como disolvente.

La utilización del NH_3 líquido como medio de reacción exige considerar sus propiedades, especialmente aquellas cuya influencia en el proceso de la reacción, o en la solubilidad de los productos formados pueda ser decisiva.

En NH_3 líq. tiene una constante dieléctrica y un momento dipolar relativamente elevados, puede formar enlaces de hidrógeno y es uno de los disolventes más básicos. La combinación de estas propiedades hace que este disolvente presente unas características que lo sitúan entre el agua y un alcohol alifático de bajo peso molecular, aunque de acidez mucho menor.

Como consecuencia de los valores relativamente altos de su constante dieléctrica, $D = 23$ a -33°C (19), y su momento dipolar, $\mu = 1,49 \cdot 10^{-18}$ u.e.s. a 20°C (45), es mucho mejor disolvente de electrolitos fuertes y sustancias de carácter polar que de las sustancias apolares, aunque respecto de éstas es mejor disolvente que el agua. La solubilidad de las sustancias polares en NH_3 líquido será menor que en agua, por poseer éstos valores más elevados para la constante dieléctrica, $D = 81$ a 18°C , y momento dipolar, $\mu = 1,85 \cdot 10^{-18}$ u.e.s.

Las fuerzas de Van der Waals ejercidas por las moléculas de NH_3 dan lugar a que disuelva sustancias de tipo covalente y a que la solubilidad de sustancias iónicas se vea muy favorecida en aquellas cuyos iones sean muy polari

zables, como los yoduros y tiocianatos.

Las reacciones ácido-base en NH_3 líq. tienen lugar con participación del disolvente, como en el agua. La baja conductividad del NH_3 líq. ($10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a $-33,4^\circ\text{C}$) (46) se interpreta como indicación del grado de autoprotolisis, según el esquema:



La elevada basicidad del NH_3 líq. favorece la solubilidad de las sustancias que pueden actuar como dadoras de protones y permite la preparación y disolución de sales de ácidos débiles sin que tenga lugar el proceso de solvolisis.

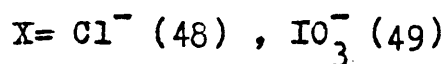
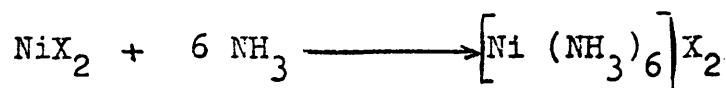
Los ligandos de carácter fuertemente básico pueden desplazar en NH_3 líquido a otros ligandos coordinados a metales de transición para dar compuestos que no podrían prepararse en otros disolventes. Ligandos de este tipo son: PH_2^- y C_5H_5^- , que desplazan al grupo CN^- de $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, CO y bipy, que desplazan al mismo ligando de $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$.

Además de las propiedades ya indicadas del NH_3 líq. conviene considerar las reacciones que pueden experimentar los compuestos de los metales de transición Ni, Pd y Pt en este disolvente. Se pueden clasificar de manera amplia, según Lagowski (46), en tres grupos:

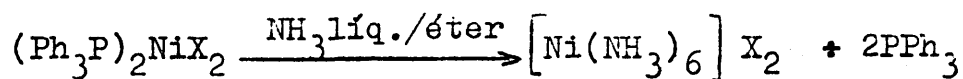
- i) Reacciones de amonación
- ii) Reacciones de amonolisis
- iii) Reacciones de oxidación - reducción

i) Reacciones de amonación.— La molécula de NH_3 , por poseer un par de electrones solitarios, puede combinarse con los iones metálicos de transición, mediante la formación de enlaces covalentes coordinados o a través de interacciones ión-dipolo. Por consiguiente, el NH_3 puede adicionarse a compuestos de metales de transición o sustituir a ligandos para dar lugar a aminocomplejos

Esta molécula dadora, por serlo a través de un átomo de N, tendrá una afinidad mayor por los iones metálicos de transición de la clase a, según la clasificación de Ahrlund (47). Por ello, dentro de un grupo dado, la afinidad de un ión metálico por la molécula de NH_3 aumenta al disminuir el número atómico y, en nuestro caso, es de destacar su comportamiento frente al Ni (II) puesto de manifiesto en las reacciones:



En este trabajo hemos podido comprobar la reacción de amonación que experimentan los complejos del tipo $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2$ $\text{X}=\text{I}, \text{SCN}$ según el esquema de reacción:



ii) Reacciones de amonolisis .- En los procesos de amonolisis de los compuestos de metales de transición el anión es reemplazado por grupos NH_2^- , NH^{2-} ó N^{3-} . Frecuentemente la amonolisis va precedida de procesos de amonación con pérdida posterior de protones .

La presencia de una base fuerte , como KNH_2 , da lugar a la formación de productos de amonolisis como los $\text{Ni}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (50) , $\text{Pd}(\text{NH}_2)_2$ (51), $\text{Pt}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (52) , que son anfóteros y pueden dar lugar a especies del tipo $\text{Ni}(\text{KNH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Los complejos de Pd(II) y Pt(II) con etilendiamina experimentan procesos de desprotonación que son reversibles en el caso del Pt(53) .

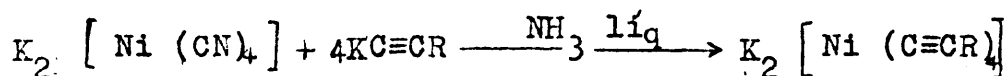
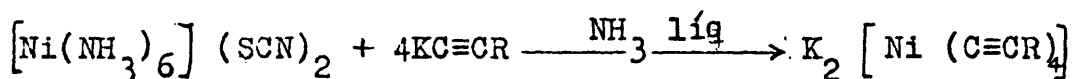
iii) Reacciones de oxidación-reducción.- Las propiedades reductoras de las disoluciones de metales alcalinos en NH_3 líquido son conocidas desde hace muchos años y han sido utilizadas para la obtención de derivados de metales en estados de oxidación bajos , del tipo $\text{K}_4[\text{M}(\text{CN})_4]$, (M= Pd(54) , Pt(55)) . La capacidad aceptora π de los ligandos unidos al metal favorecen la obtención de estos derivados.

c. Derivados de Ni(II)

Aunque en la serie Ni(II) , Pd(II), y Pt(II) , la mayor parte de los estudios realizados corresponden a derivados de Pt(II) , son también relativamente abundantes los de Ni(II) .

Podemos agrupar los alquinil-derivados de Ni (II) según posean únicamente ligados alquiniluro o haya también otros grupos unidos al ión metálico.

Entre los primeros se incluyen los compuestos del tipo $M_2[Ni(C\equiv CR)_4]$ ($R=H, Me, Ph$), ($M=Na, K$) preparados a partir de $[Ni(NH_3)_6](SCN)_2$ por Nast y Vester (56, 57) 1955 por Nast y Kasperl (58) a partir de $K_2[Ni(CN)_4]$ según los esquemas de reacción:



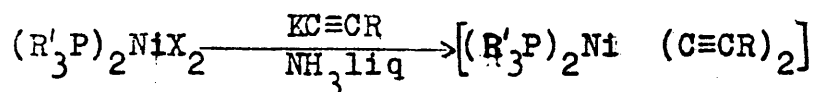
Son los primeros alquinil-complejos de Ni(II) descritos en la bibliografía.

Los alquinilo-complejos de Ni (II), $K_2[Ni(C\equiv CR)_4]$ son diamagnéticos, fácilmente solubles en agua y en acetona y poco solubles en NH_3 líquido. En agua rápidamente se descomponen con formación productos pardos. También son descompuestos por los ácidos y los álcalis. En el aire son pirofóricos cristalizan como diamoniacatos, que son estables indefinidamente en atmósfera de NH_3 a temperatura ambiente. Por evacuación a temperatura ambiente pierden las dos moléculas de NH_3 para dar lugar a compuestos que se descomponen incluso bajo N_2 seco. Detonan por choque con inflamación. Los $Na_2[Ni(C\equiv CR)_4]$ son más solubles en NH_3 líquido y menos estables térmicamente, Por encima de $-10^\circ C$ pierden totalmente el NH_3 con descomposición.

Por reacción de los tetraalquinil-nicolatos (II) de potasio con $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{SCN})_2$ se obtienen $\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CR})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ que, en alto vacío a temperatura ambiente pierden totalmente el NH_3 para transformarse en especies análogas a las que se obtienen por reacción entre $\text{KC}\equiv\text{CPh}$ y $[\text{Ni}(\text{CN})_2]_x$ utilizando una relación molar $\text{KC}\equiv\text{CPh} / \text{Ni}(\text{CN})_2 = 1:1$.

Wallenwein (9) ha obtenido alquinil-complejos $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{o-DEB})_2]$ y $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{o-DEB})_2]$, cuyas propiedades son análogas a las de los tetraalquinilo-complejos citados, excepto en su insolubilidad en gran número de disolventes. Su espectro IR indica un desplazamiento de $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ hacia frecuencias más bajas:

Entre los alquinil-complejos de Ni (II) que poseen además otros ligandos, y que generalmente dan lugar a especies complejas de carácter neutro, son de destacar los del tipo trans- $[(\text{PR}'_3)_2\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$, obtenidos por primera vez por Chatt y Shaw en 1960 (59), según el esquema:



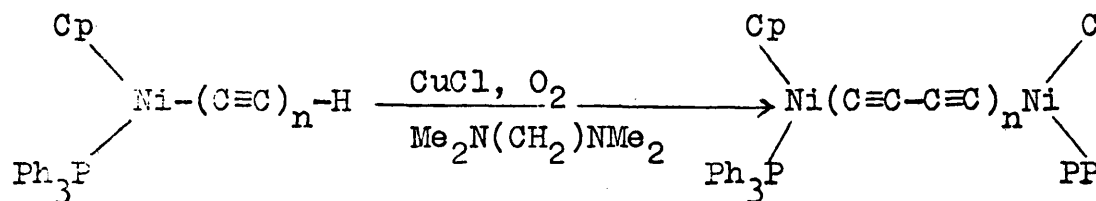
Son diamagnéticos, estables al aire y solubles en disolventes orgánicos. Los mismos autores han dado una interpretación a la diferente estabilidad de los complejos $[(\text{R}'_3\text{P})_2\text{NiR}_2]$, (R= alquilo, arilo o alquiniluro), que se indica al tratar de la estabilidad de los alquinilo-complejos.

Yamazi, Nishido y Hagiara (60) han preparado los

compuestos $\eta\text{-CpNi(PPh}_3\text{)}(\text{C}\equiv\text{CR})$, ($\text{R}=\text{H, Ph}$), por reacción de $\pi\text{-Cp(Ph}_3\text{P)}_2\text{NiCl}_2$ y el magnesiano $\text{RC}\equiv\text{CMgX}$. Por espectroscopía IR se ha encontrado $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ a 1968 cm^{-1} para el etinil-derivado y a 2090 cm^{-1} para el feniletinilo.

Kim, Masai y otros (61) han preparado también el derivado correspondiente a $\text{R}=\text{p-C}_6\text{H}_4\text{-C=CH}$ por reacción del cloruro de trifenilfosfina- π -ciclopentadienil-níquel con el hidrocarburo en dietilamina. Presenta $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ a 2100 cm^{-1} .

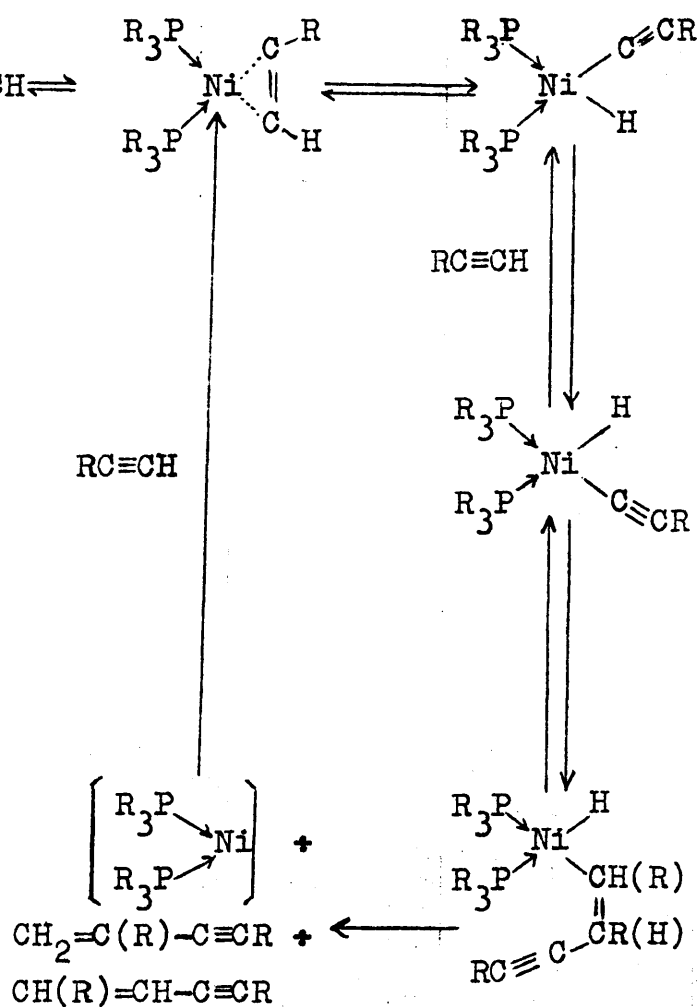
Estos mismos autores han demostrado que los etinil derivados pueden experimentar acoplamientos oxidativos según :



Bruce, Harbourn, Waugh y Stone (8) han preparado un derivado de 3,3,3, trifluoropropino y trietilfosfina, $\text{trans-}[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{C-CF}_3)]$, por reacción entre diclorobis trietilfosfina níquel y $\text{F}_3\text{C-C}\equiv\text{CMgI}$ en éter.

Masai, Sonogashira y Hagiara (7) han obtenido complejos del tipo $\text{trans-}[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$, ($\text{R}=\text{Me, C}\equiv\text{CH, CH=CH}_2, \text{Ph, C=CPh}$) y han encontrado una relación lineal entre $\nu^2(\text{M-C})$ y las constantes polares de Taft, (σ^*) para los diferentes R. Han estudiado también el espectro electrónico de estos compuestos.

En 1940 Reppe y Scweckendieck (62) descubrieron que los carbonilocomplejos de Ni con fosfinas catalizaban las reacciones de ciclación de hidrocarburos acetilénicos. La capacidad de los hidrocarburos acetilénicos monosustituidos para dar derivados del benceno depende de los efectos polar y estérico del sustituyente. Los alquinos monosustituidos menos reactivos, dan lugar a oligómeros. Meriwether y col. (63), utilizando heptino-1 deuterado llegan a la conclusión de que la ruptura del enlace C-H determina la velocidad y consideran que se forman especies intermedias con enlaces Ni-C y Ni-H según el esquema:



En diferentes patentes sobre procesos de polimerización, se indica el uso de alquinilo-complejos de Ni como catalizadores. Para la preparación de oligómeros cíclicos, como 4-vinilciclohexano, 1,5-ciclooctadieno y 1,5,9-ciclododecatrieno a partir del 1,3-butadieno, se han utilizado catalizadores de fórmula $[(R_3P)_2Ni(C\equiv CR)_2]$ con $R = Et, Ph, n-Pr$ y $R = H, Ph, Me$ (64)

D. Derivados de Pd (II)

Los alquinilo-complejos de Pd(II) han sido menos estudiados que los de Ni(II).

Los primeros alquinil-complejos de Pd (II) corresponden al tipo $tr-[(Et_3P)_2Pd(C\equiv CR)_2]$, ($R = Ph, p-NO_2Ph$). Fueron obtenidos en 1958 por Calvin y Coates (4, 65) a partir de los dihalobis-complejos de Pd correspondientes y organolíticos o magnesianos. Los autores los estudian dentro de un conjunto de compuestos organometálicos de tipo σ .

Stone y col. (8) han preparado el derivado del 3,3,3 trifluoropropino, $(Et_3P)_2Pd(C\equiv C-CF_3)_2$.

Masai y col. (7) han obtenido los compuestos $[(Et_3P)_2Pd(C\equiv CR)_2]$ con diferentes fosfinas terciarias y $R = Ph, CH\equiv CH_2, C\equiv CPh, C\equiv CH$, encontrando entre $\nu^2(M-C)$ y σ^* una relación análoga a la de los compuestos de Ni (II). Su espectro electrónico no ha podido ser estudiado, por no lograrse bandas con buena resolución (66).

Dentro de los alquinilo-complejos de tipo aniónico

se encuentran los diciano-dialquinil paladatos (II) de bario, $\text{Ba} \left[(\text{CN})_2 \text{Pd} (\text{C}\equiv\text{CR})_2 \right]$ con $\text{R}=\text{H}, \text{Ph}$, sintetizados por Nast y Hörl (54) en NH_3 líq. a partir de $\text{K}_2 \left[\text{Pd} (\text{CN})_4 \right]$ ó $\left[\text{Pd} (\text{CN})_2 \text{ en } \right]$ y los acetiluros alcalinos correspondientes. Sus propiedades son análogas a las de los tetraalquinil-nicolatos (II) de potasio, aunque su estabilidad térmica es mayor.

Wallenwein ha obtenido el $\text{K}_2 \left[\text{Pd} (\text{o-DEB})_2 \right]$, análogo al de Ni (II).

E. Derivados de Pt (II)

La mayor parte de los estudios realizados sobre alquinilo-complejos de metales de transición se refieren a los de Pt (II).

Aunque los metil-derivados de Pt(IV) se conocen de comienzos de siglo (67) hasta 1957 no se han sintetizado compuestos organometálicos de Pt(II) con enlace M-C(68)

El interés creciente en los últimos años, por los alquinil-derivados de Pt está relacionado con los mecanismos de polimerización de hidrocarburos acetilénicos, $\text{RC}\equiv\text{CH}$ en presencia de organoderivados de Pt(II). Hay que considerar también que los derivados de Pt(II) presentan la máxima estabilidad entre los derivados de los metales de su grupo y que los mecanismos de las reacciones de sustitución de sus complejos han sido muy estudiados por su carácter poco lábil.

En los procesos de polimerización del $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ se ha propuesto un mecanismo que supone la formación de enlaces $\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{CPh}$. El estudio de la polimerización del hidrocarburo 3,3,3, trifluoropropino en presencia de complejos $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2\text{L}_2]$ y $\text{trans}-[\text{PtCl}(\text{CH}_3)\text{L}_2]$, $\text{L}=\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ ha llevado a aislar, junto con la especie polímera, productos del tipo $\text{trans}-[\text{L}_2\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{CF}_3)]$; (69-72).

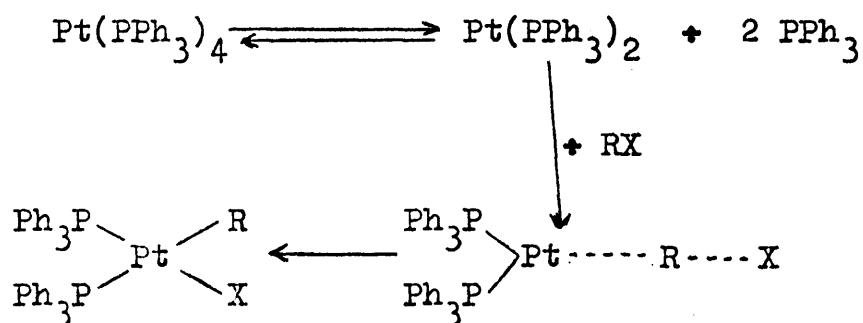
El mayor número de trabajos realizados sobre derivados de Pt(II) corresponde a especies complejas de carácter neutro, en los que además de ligandos $\text{RC}\equiv\text{C}^-$ hay otros ligandos neutros, generalmente fosfinas terciarias.

Entre los compuestos con $\text{RC}\equiv\text{C}^-$ como único ligando se encuentran los $\text{K}_2 [\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_4]$, $\text{R}=\text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$, preparados por Nast y Heinz (55) por reacción en NH_3 líquido de $\text{K}_2 [\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ y $\text{KC}\equiv\text{CR}$. Su estabilidad térmica es algo mayor que la de los derivados análogos de Ni(II) y Pd(II) . El fenilacetiluro presenta la máxima estabilidad dentro de la serie. Frente a la hidrólisis son muy inestables.

Chatt y Shaw (5), en 1959, obtuvieron por primera vez alquinil-complejos $\text{trans}-[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$. Utilizaron como productos de partida dihalo-bis(trialquilfosfina) de Pt(II) y magnesianos en éter-benceno o los acetiluros sódicos correspondientes en NH_3 líquido.

Parshall (73) ha sintetizado los compuestos : $\text{trans}-[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{p-FC}_6\text{H}_4)\text{X}]$ y $\text{trans}-[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{m-FC}_6\text{H}_4)\text{X}]$, ($\text{X}=\text{ligando aniónico} : \text{CN}^-, \text{Me}, \text{Ph}, \text{PhC}\equiv\text{C}$) para estudiar las características electrónicas del enlace Pt-X .

Entre los trabajos sobre reacciones de adición nucleófila en compuestos de metales en bajo estado de oxidación, Cook y Jauhal (74) han obtenido $\text{cis-}[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})\text{Br}]$ a partir de $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$ y $\text{PhC}\equiv\text{CBr}$, proponiendo el siguiente mecanismo de reacción :

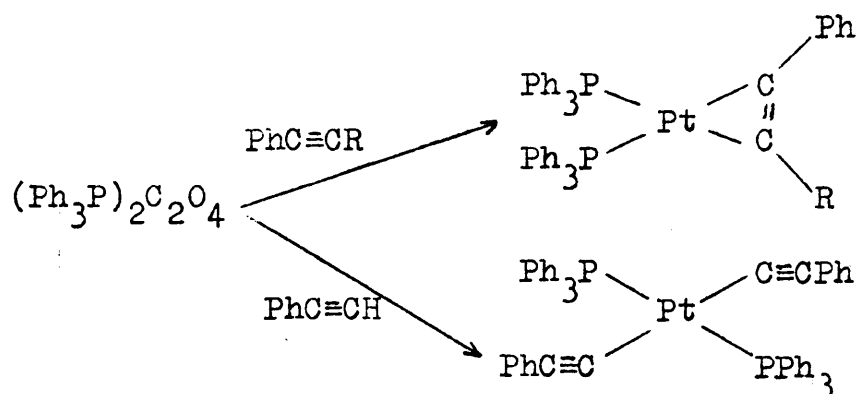


Stone y col. (8) han sintetizado el derivado del 3,3,3, trifluoropropino , $\text{trans-}[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{CF}_3)_2]$.

Collamati y Furlani (6) han aislado por primera vez cis- y trans- difenilacetiluros que se obtienen en distinta proporción según la relación molar de productos de partida , $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ y $\text{NaC}\equiv\text{CPh}$, utilizada . Los isómeros se han separado cromatográficamente . Si la relación molar utilizada es 1:1 , se obtiene el monoclоро-fenilacetiluro.

Masai y col. (7) han obtenido , para diferentes R y R , compuestos $\text{trans-}[(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$ y han estudiado los desplazamientos que experimenta una de las bandas de absorción en el U.V. al variar R (66). Han estudiado la interacción de transferencia de carga que tiene lugar entre los $\text{trans-}(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$, (R=Me, Et ; R=H.) y el 7,7,8,8 tetracianoquinodimetano (75).

La descomposición fotoquímica de complejos oxalato-bis(trifenilfosfina)platino(II), llevada a cabo en presencia de hidrocarburos acetilénicos, conduce a la formación de complejos de platino σ ó π , según que en $RC \equiv CR'$, R' sea H ó Ph respectivamente (76).



Posteriormente Cullen y Hou (77) han obtenido complejos de configuración cis con grupos alquínil fluorados $\text{cis}-[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C} \equiv \text{CR})_2]$, ($\text{R} = \text{CF}_3$, $\text{CF}_2\text{-CF}_3$) por reacción durante cinco meses entre el hidrocarburo y $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$.

Recientemente Baddley y col. (78) han descrito la primera reacción de isomerización de un compuesto acetilénico π de Pt(II) al acetiluro correspondiente.

F. Alquinil-derivados de los elementos del grupo del Ni
en estado de oxidación distinto al divalente

Las propiedades reductoras de las disoluciones de metales alcalinos en NH_3 líq. han sido utilizadas para la preparación de alquinil-derivados de metales de transición en estado de oxidación cero. Se han obtenido de esta manera $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$ por Nast y Hörl (54) y $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$ por Nast y Heinz (55) con $\text{R}=\text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$. En la formación de estos compuestos los ligandos $\text{RC}\equiv\text{C}^-$ presentan un comportamiento análogo al del ligando CN^- .

La reacción de $\text{KC}\equiv\text{CR}$ y $\text{K}_2[\text{Ni}_2(\text{CN})_6(\text{CO})_2]$, llevada a cabo para intentar obtener, por sustitución de ligandos CN , un alquinil-complejo de $\text{Ni}(\text{I})$, transcurre según un proceso de dismutación en el que se forma el tetraalquinilnicolato(II) de potasio (79).

El único alquinil-derivado en estado de oxidación superior al divalente es el alquinil-hidruro complejo de $\text{Pt}(\text{IV})$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtH}_2(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ ($\text{R} = \text{Cyclohexyl-OH}$) que se forma en la reacción de $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$ con el hidrocarburo acetilénico (80). Su formación constituye una excepción atribuida a impedimentos estéricos ya que esta reacción suele conducir a la obtención de complejos π del tipo $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})$.

G. Naturaleza del enlace $M-C\equiv CR$.

El enlace $M-C\equiv R$ puede considerarse constituido por un sistema σ $M-C$, en el que el ión acetiluro actúa como base de Lewis, y un enlace adicional de tipo π , debido a la existencia en el ligando de niveles π^* vacíos. Este enlace daría lugar a un fortalecimiento del enlace $M-C$, por formación de O.M. ocupados de energía más baja, a la vez que daría lugar a una disminución en el orden de enlace $-C\equiv C-$, al estar ocupados O.M. que participen de los niveles π^* del ligando.

El enlace para un alquinilo-complejo de $M(II)$, $M=Ni, Pd, Pt$ puede esquematizarse, según la figura 2.

Desde el punto de vista de la simetría, como indican Chatt y Shaw, al considerar la influencia de este enlace en la estabilidad del complejo, la formación de este enlace adicional queda favorecida en los alquinilo-complejos frente a los arilos por poseer los ligandos alquinilo dos series de orbitales π^* perpendiculares entre sí. Esto hace posible un solapamiento adecuado independientemente de la rotación alrededor del enlace $M-C$ (59).

La existencia, así como la contribución relativa al enlace global, de este enlace adicional π , ha sido y sigue siendo objeto de controversia no solo para los alquinilo-complejos, sino también para los aril y fluoralquil derivados y en los complejos con fosfinas. (81,82). Generalmente se acepta su existencia, aunque no resulta fácil una evaluación de su contribución, como ha sido puesto de

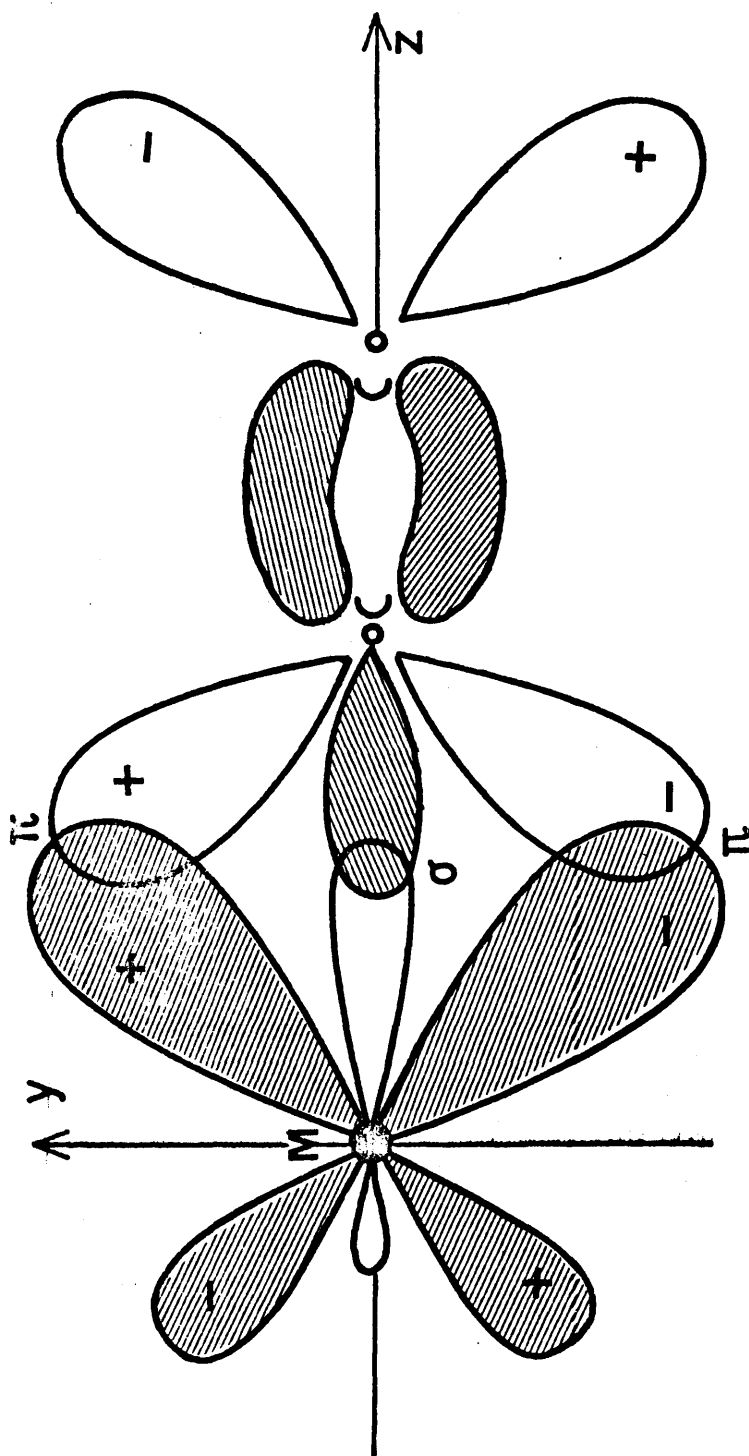


Fig. 2 .- Esquema del enlace $M-C\equiv CR$

manifiesto por Pettit (83) en una revisión sobre el estado de esta controversia dentro de la Química Inorgánica y más concretamente en los compuestos de coordinación.

Parshall (73) estableció una secuencia para diversos ligandos de carácter aniónico, según su carácter dador y aceptor, por medio de parámetros de apantallamiento RMN ^{19}F en compuestos del tipo:



A partir de los datos encontrados estableció una secuencia del carácter dador π creciente:

$\text{I} < \text{SCN} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{CN} < \text{mF-C}_6\text{H}_4 < \text{PhC}\equiv\text{C} < \text{pF-C}_6\text{H}_4 < \text{Et}_3\text{P} < \text{Ph} < \text{Me}$, que coincide con el orden de basicidad creciente. La secuencia de carácter aceptor creciente es:

$\text{Cl} \sim \text{I} < \text{Br} < \text{CH}_3 \sim \text{OCN} < \text{SCN} < \text{Ph} \sim \text{pF-C}_6\text{H}_4 \sim \text{m-FC}_6\text{H}_4 < \text{SnCl}_3 \sim \text{PhC}\equiv\text{C} < \text{CN}$. Los haluros se comportan como dadores.

Muy recientemente Clark y col. (84) han establecido series de carácter dador y aceptor para ligandos neutros a partir de constantes de acoplamiento de RMN $J(\text{Pt-C-H})$ y $J(\text{Pt-P-C-H})$ en $\text{trans-[PtCH}_3\text{LQ}_2]\text{PF}_6^-$, Q=PPhMe_2 y series de desplazamientos en estos compuestos de L por L, también neutro.

Se ha supuesto en algunos casos que la capacidad dadora para una serie de ligandos, era la misma y que variaba únicamente la capacidad aceptora π . Considerando que la variación en las frecuencias $\nu(\text{C-M})$ y $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ indica la variación en las constantes de fuerza, se han utilizado estos datos espectroscópicos para evaluar el carácter acceptor π . La dificultad en la asignación de bandas metal-ligando hace que hasta muy recientemente no se hayan publicado datos correspondientes a estas frecuencias y que casi toda la información disponible se reduzca a valores de desplazamientos de $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ hacia frecuencias menores.

Masai, Sonogashira y Hagiara (7) han encontrado para diferentes complejos $\text{trans}[(\text{R}_3\text{P})_2\text{M}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$, ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) una relación lineal entre $\nu^2(\text{M-C})$, para un mismo metal, y los valores de σ^* para los diferentes sustituyentes R. Han considerado, para su interpretación, que el carácter dador σ de los diferentes ligandos era constante y que el aumento en la fuerza del enlace provocada por un sustituyente R con σ^* grande, es decir muy electronegativo, se debe a un aumento en la interacción $d_{\pi}-p_{\pi}$.

Los valores de longitudes de enlace se pueden relacionar con la fuerza del enlace. El fortalecimiento del enlace metal-carbono por la existencia de enlace π dará lugar a longitudes de enlace menores que las correspondientes a un enlace sencillo.

Los datos de longitudes de enlace $\text{M}(\text{trans})-\text{Csp}$ se reducen al compuesto $\text{trans}[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$. Sus parámetros cristalográficos fueron determinados simultáneamente por dos grupos de investigadores Davies y col. (85) y

Spofford y col.(86). Aunque encontraron valores semejantes para las distancias Ni-C y Ni-P, la interpretación dada por ambos es distinta, por tomar valores diferentes para el radio del Ni(II) , lo que conduce a valores calculados muy diferentes para las distancias Ni-C y Ni-P :

	$d_{M-C} (\text{\AA})$		$d_{M-P} (\text{\AA})$	
	obs.	cal.	obs.	calc.
Davies	1,87	1,89	2,17	2,28
Spofford	1,88	2,08	2,22	2,49

Davies, al tomar para el radio del Ni(II) el valor de 1,18 \AA , deducido de las longitudes de enlace Ni-X en compuestos $(R_3P)_2NiX_2$, (X= halógeno) , calcula una longitud de 1,89 \AA para el enlace sencillo Ni-C y llega a la conclusión de que no hay retrodonación π del Ni al C, sino del Ni al P . Spofford , al tomar 2,49 \AA para el enlace sencillo Ni-C (suma de 1,39 \AA , radio de Pauling del Ni(II) y 0,689 \AA), radio de C_{sp} , concluye que hay interacción $d\pi \rightarrow p\pi$ apreciable y que también existe interacción $d\pi \rightarrow d\pi$ Ni-P .

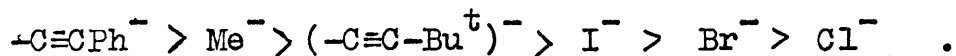
El intento de evaluar la contribución π al enlace total presenta grandes dificultades ante la imposibilidad hasta el momento actual, de disponer de las distancias $M-C_{sp^3}$ correspondientes . El cálculo de la distancia de enlace M-C que correspondería a un enlace sencillo, lleva consigo grandes probabilidades de error, ya que el radio del metal viene influido por una serie de factores como la carga efectiva , el número de coordinación , la geometría y los condicionamientos electrónicos y estéri-

cos impuestos por los demás ligandos . Por ello , es prematuro intentar deducir conclusiones sobre la fuerza del enlace M-alquínilo mientras no se hayan llevado a cabo estudios cristalográficos en series de compuestos semejantes.

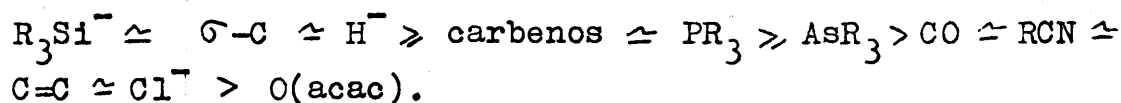
Hay que tener en cuenta además , al tomar la longitud del enlace como criterio para evaluar la contribución π a la fuerza del enlace , que el valor encontrado puede responder al efecto global del acortamiento producido por la interacción $d_{\pi} \rightarrow p_{\pi}$ y del alargamiento producido por la influencia trans de un grupo alquínilo sobre otro.

Firht, Hill y Pratt (87) establecieron una serie de "influencia trans" tomando como base experimental el efecto observado sobre la frecuencia de vibración $\nu(C \equiv N)$ del grupo cianuro en posición trans respecto a un ligando X , al ir cambiando éste . En dicha serie $HC \equiv C^-$ ocupa una posición intermedia entre los grupos $-CR_3$ y los grupos CN^- . Se considera la "influencia trans" como originada por la transferencia de carga negativa del ligando al átomo metálico a través del enlace . El tomar como ligando "indicador" de la "influencia trans" , ejercida sobre él por un ligando L , un ligando con cierto carácter aceptor π puede conducir a error por el efecto sinérgico de los enlaces σ y π . Probablemente es más cierta la interpretación dada por Weeny , Mason y Towl (88) quienes consideran también la transferencia de carga a través del enlace y concluyen que ejercerán una "influencia trans" grande los ligandos fuertemente dadores σ y débilmente aceptores π . Para una serie de compuestos Me_3PAuX , Coates

y Parkin (89) han establecido , a partir de $\nu(\text{Au-P})$, la serie de "influencia trans" :



Appletton , Clark y Manzer (90) , tomando como base datos estructurales de complejos plano-cuadrados de Pt(II) , Rh(I) , Ir(I) , Pd(II) , Ni(II) y Au(III) , establecen la serie de "influencia trans" :



La espectroscopía de fotoelectrones , de aplicación muy reciente a los compuestos de coordinación , puede aportar datos de interés para el conocimiento del carácter aceptor π de los ligandos , ya que los cambios en la densidad electrónica alrededor de un átomo se manifiestan en cambios en las energías de enlace de los electrones internos. Se ha aplicado a complejos de Pd(II) y Pt(II), como $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MCl}_2]$ (91) ; $\text{K}_2[\text{MX}_4]$, ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2, \text{CN}^-$), complejos hexacoordinados de Pt con ligandos haluro , CN^- y NO_2 (92) y a complejos de Pt con olefinas y olefinas sustituidas : $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtX}$, ($\text{X}=\text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{F}_4, \text{C}_2(\text{CN})_4$) (93) . No existen en este momento datos de energías de enlace de electrones internos correspondientes a átomos metálicos en complejos con ligandos $\text{RC}\equiv\text{C}^-$.

Hay que destacar, como ha sido señalado por Sabherwal y Burg (94), la dificultad para asignar la contribución individual σ y π a la fuerza del enlace total con ligandos dador-aceptor, incluso en complejos de un mismo

metal, cuando las propiedades dadoras yceptoras de un ligando varían de modo que se influyen mutuamente.

En resumen, hay que indicar que, a diferencia del enlace formado por el Pd ó Pt y una olefina o acetileno, el conocimiento que se posee del enlace de estos metales con ligandos alquínico es muy incompleto, por responder a aspectos parciales. No hay estudios del enlace por aplicación del cálculo de O.M. excepto un diagrama puramente cualitativo publicado muy recientemente (66) para los complejos $\text{trans-} [L_2M(C\equiv CR)_2]$. Las bandas intensas de transferencia de carga impiden la observación de las bandas d-d, lo que imposibilita la determinación experimental de Δ_1 , Δ_2 y Δ_3 para estos complejos plano-cuadrados.

H. Estabilidad

Podemos considerar la estabilidad de los compuestos con enlace $M-C\equiv CR$ dentro de la problemática general planteada para la estabilidad de los compuestos con enlace metal-carbono. Como indicaba Wilkinson, en el Congreso Internacional de Compuestos Organometálicos celebrando en Moscú en 1971 al referirse a esta cuestión, "Hay una serie de aspectos que presentan dificultades grandes a pesar del gran desarrollo de la química de los organometálicos en los últimos veinte años" (95).

El término "estable" presenta dificultades en relación al concepto que encierra y puede dar lugar a confusiones según se considere en su aspecto termodinámico o cinético.

Se ha considerado la estabilidad de compuestos con enlace M-C utilizando diferentes criterios : facilidad de síntesis, reactividad frente al aire , agua y otros reactivos, o la temperatura de descomposición. Se han utilizado también otros criterios, como las longitudes del enlace M-C , frecuencias de tensión M-C y las constantes de fuerza correspondientes, así como las constantes de acoplamiento RMN . El primer grupo se relaciona con factores cinéticos, mientras que el segundo responde más a la estabilidad desde el punto de vista termodinámico .

La falta de datos de energías de enlace obliga a considerar la estabilidad utilizando criterios parciales . Los únicos datos de que se dispone de energías del enlace M-C , (M=Ni, Pd, Pt) corresponden a los enlaces Pt-Ph y Pt-Me de 250 y 164 kJmol^{-1} respectivamente , en los compuestos $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PtPh}_2$ y Me_3PtC_p (97). Como dato comparativo puede tomarse la energía del enlace Hg-Ph , 135 kJmol^{-1} en el Ph_2Hg (39) .

Se ha considerado que la estabilidad térmica del enlace M-C, en compuestos en que no hay otros átomos dados unidos al metal , es muy baja en el caso de los metales de transición. M.Orchin (98), basándose en los estudios realizados por Jaffé y Doak (99), atribuyen el valor pequeño de la energía de disociación de este enlace a dos factores : a) energía covalente muy pequeña, b) diferencia de electronegatividades relativamente pequeña, lo que da lugar a una energía de resonancia iónica baja. El estado de hibridación del átomo de C influye en el sentido de que un aumento en la participación de carácter s debe dar

lugar a un aumento en la energía de disociación, pues influyen en sentido positivo sobre los dos factores ya indicados.

Chatt y Shaw (59) fueron los primeros en estudiar, en compuestos con enlace Ni-C, Pd-C y Pt-C, la influencia del grupo orgánico unido al metal sobre la estabilidad del enlace desde el punto de vista cinético y consideraron la importancia de la existencia de O.M. antienlazantes próximos energéticamente al último nivel ocupado. Según su interpretación, la descomposición térmica se inicia con la promoción de un electrón desde el nivel ocupado de mayor energía al vacante de menor energía. El valor energético correspondiente a esta transición es ΔE . En consecuencia, todos aquellos factores que contribuyen a aumentar ΔE estabilizarán el compuesto. El aumento de ΔE puede ser originado por ligandos de carácter dador σ grande, que estabilizan los orbitales enlazantes y desestabilizan los antienlazantes, y por ligandos de carácter aceptor π , que estabilizan los orbitales no enlazantes del metal por formación de O.M. de tipo π enlazantes. La contribución π al enlace M-C \equiv CR ha sido discutida anteriormente. En el proceso de descomposición térmica puede tener lugar la ruptura del enlace M-C homolítica o heterolíticamente, con formación, respectivamente, de radicales libres o de carbaniones. Si las especies que se forman son muy reactivas frente a sí misma o al disolvente, tiene lugar la descomposición.

Recientemente ha sido puesto de manifiesto por varios autores como Braterman (100,101), Wilkinson(102) y

Baird (103) que aunque los datos termodinámicos sobre la fuerza del enlace metal-carbono son escasos por lo que es difícil establecer comparaciones, no hay razones suficientes para considerarlo más débil que los enlaces metal-hidrógeno, metal-metal, metal-nitrógeno o que los formados por el carbono con los metales de los grupos principales. Se considera que el fracaso en la síntesis de algunos compuestos con enlace M(transición)-C en ausencia de "ligandos estabilizadores" tiene su origen en factores de tipo cinético.

La labilidad del enlace M(trans.)-C se considera originado por la existencia de caminos fáciles para la descomposición. La posibilidad de diferentes estados de oxidación y de índices de coordinación, propiedades características de los metales de transición, permite la existencia de procesos con energía de activación baja que no podrían darse en la ruptura de enlaces con metales de los grupos principales.

Según impliquen una o más posiciones de coordinación sobre el metal, las reacciones de ruptura del enlace M-C se clasifican en concertadas y no concertadas. Dentro del segundo tipo se incluyen las eliminaciones reductivas, las β -eliminaciones con formación de hidruros metálicos y las eliminaciones dinucleares. Las reacciones de ruptura no concertadas se subdividen a su vez en promocionales, en las que el metal adopta una configuración electrónica distinta de la original y no promocionales.

Teniendo en cuenta los mecanismos de reacción pro-

puestos, el efecto estabilizador de un ligando, capaz de formar un enlace múltiple con el metal, tendría su origen principalmente en la ocupación firme de una posición de coordinación que impide su utilización en un proceso concertado. Aunque se ha considerado recientemente que la energía $d \rightarrow d$ no está relacionada directamente con la estabilidad térmica (101) se ha sugerido que existe relación entre la labilidad térmica y la disponibilidad de estados excitados $d \rightarrow d$ de la misma simetría que el estado fundamental (104). La existencia de ligandos voluminosos puede impedir la utilización de posiciones de coordinación potencialmente vacantes. La deslocalización de la carga sobre el ligando favorece la estabilidad frente a procesos de oxidación. La falta de átomos emigrables en posición β aumentará la estabilidad de los compuestos en cuya descomposición intervenga dicho proceso. La presencia de ligandos insaturados que pueden formar enlaces π con el metal de transición se ha observado que ejerce un efecto labilizante sobre el enlace metal-alquilo (105,106).

Los estudios dirigidos a la estabilidad térmica y reactividad del enlace M-C lo han sido hasta ahora casi exclusivamente en compuestos M-alquilo y, en muy pocos casos en compuestos M-arilo. Aunque se han descrito modos de reacción y productos originados en la ruptura de enlaces M-C para diferentes metales de transición y del grupo IB, no se ha llegado todavía a una comprensión clara de los procesos a través de los que tiene lugar esta ruptura del enlace. Como se ha puesto de manifiesto en alquilderivados de un mismo metal de transición, se observa una marcada influencia de los demás ligandos unidos al metal (107).

No se encuentran en la bibliografía estudios de estabilidad térmica en compuestos con enlaces $M-C\equiv R$, posteriores a la teoría establecida por Chatt y Shaw. La falta de átomos emigrables en posición β respecto al metal impide que pueda darse en este caso la β -eliminación.

II. PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS

II. PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS

1.- APARATOS Y TECNICAS DE PREPARACION Y ESTUDIO

A.- Descripción y manejo del aparato utilizado en las síntesis

Dadas las características peculiares del NH_3 líquido como disolvente, ya indicadas anteriormente, la inestabilidad frente a la temperatura, el oxígeno y la humedad de la mayor parte de los compuestos estudiados, casi todas las síntesis se han llevado a cabo en este disolvente. Tanto en el proceso de síntesis, como para evitar su descomposición, los productos deben mantenerse siempre en atmósfera de NH_3 o de N_2 seco .

Las reacciones en NH_3 líquido se han efectuado en un aparato semejante al descrito por Nast y Roos (108) , cuyo esquema se da en la fig.3 .

Este aparato consta de una línea de alto vacío y una línea de condensación de NH_3 o zona de reacción en la que se efectúan los procesos de obtención y purificación de las sustancias .

El sistema de alto vacío está constituido por una bomba rotatoria de aceite -1-, una difusora de mercurio -4- , un balón de gran volumen que sirve de almacén de vacío -2- y manómetro de rama corta -3- para control del vacío . Una trampa de nitrógeno líquido -5- , retiene los ga

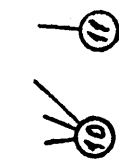
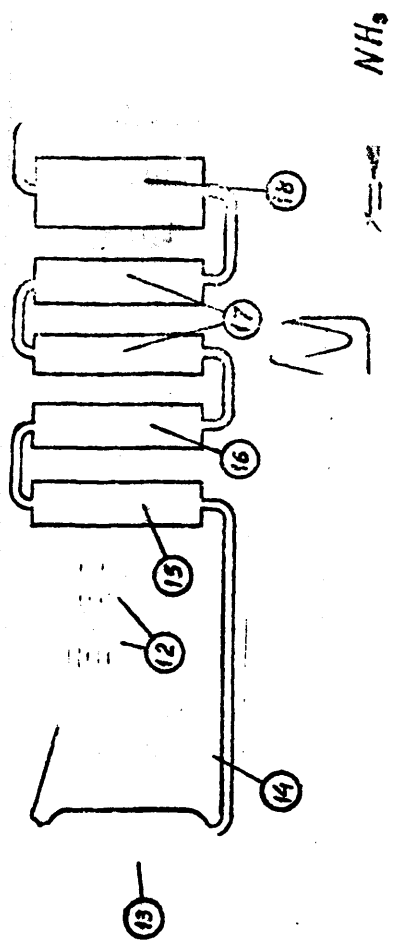
ses procedentes de la parte del aparato en que se realizan las reacciones y evita su paso al sistema generador de vacío. Finalmente , un cierre de mercurio proporciona una salida de seguridad a los gases retenidos en la trampa de nitrógeno líquido.

La zona de condensación de amoníaco consta de un tubo -9- con sodio metálico, donde se condensa, por enfriamiento con nitrógeno líquido o con una mezcla acetona-metanol- CO_2 sólido , NH_3 comercial procedente de una bala . Los recipientes de reacción -7- provistos de placa filtrante se insertan en la línea conectados a sendas salidas de seguridad con cierre de mercurio. El esquema de uno de estos recipientes puede verse con detalle en la fig. 4.

El nitrógeno seco utilizado en la instalación se purifica previamente .

Antes de comenzar a condensar el NH_3 , debe hacerse alto vacío en todo el aparato, hasta que el manómetro no pueda ya indicar la presión , es decir, por debajo de 10^{-3} mm que es el límite de su sensibilidad y lavar tres veces con N_2 seco , después de lo cual se vuelve a hacer alto vacío.

El NH_3 se condensa en -9- , por enfriamiento con N_2 líquido del recipiente que contiene sodio para eliminar el agua que pueda contener el amoníaco comercial de la bala. Una vez condensado suficiente amoníaco se retira el Dewar y se deja que el NH_3 hierva allí. El vapor pro-



a la
vitrina

Fig. 3.- Esquema del aparato utilizado en reacciones en NH_3 líquido

ducido se condensa de nuevo en los recipientes de reacción, provistos de placa filtrante y de una abertura con ajuste y tapón esmerilado. Suele haber siempre dos o tres recipientes de este tipo montados en serie.

El trasvase de NH_3 líquido, o de alguna disolución de los productos de partida, de un recipiente a otro se realiza reduciendo la presión en el segundo recipiente por enfriamiento con un Dewar que contiene mezcla frigorífica de acetona-metanol- CO_2 sólido (temperatura: -90 a -70°C)

Los reactivos se introducen en los recipientes de reacción en el momento en que el NH_3 empieza a hervir después de retirar el Dewar con la mezcla frigorífica, para evitar de este modo que entre aire del exterior. El diseño adecuado del recipiente permite introducir la sustancia por la boca B (fig. 4), en contracorriente de NH_3 , con perfecta seguridad.

Los productos sólidos retenidos en la placa filtrante, pueden lavarse sucesivamente con NH_3 líquido, que se condensa sobre ellos dejándolo hervir en el recipiente de reacción al que pasó la disolución amoniacal filtrada, hasta asegurar la completa eliminación de posibles excesos de reactivos. De este modo el mismo amoníaco que se usó para disolver los reactivos puede usarse para un número ilimitado de lavados, purificado previamente cada vez por evaporación-condensación.

Finalmente los productos obtenidos se secan en alto vacío para asegurar la perfecta eliminación del amoníaco retenido en su preparación y lavado.

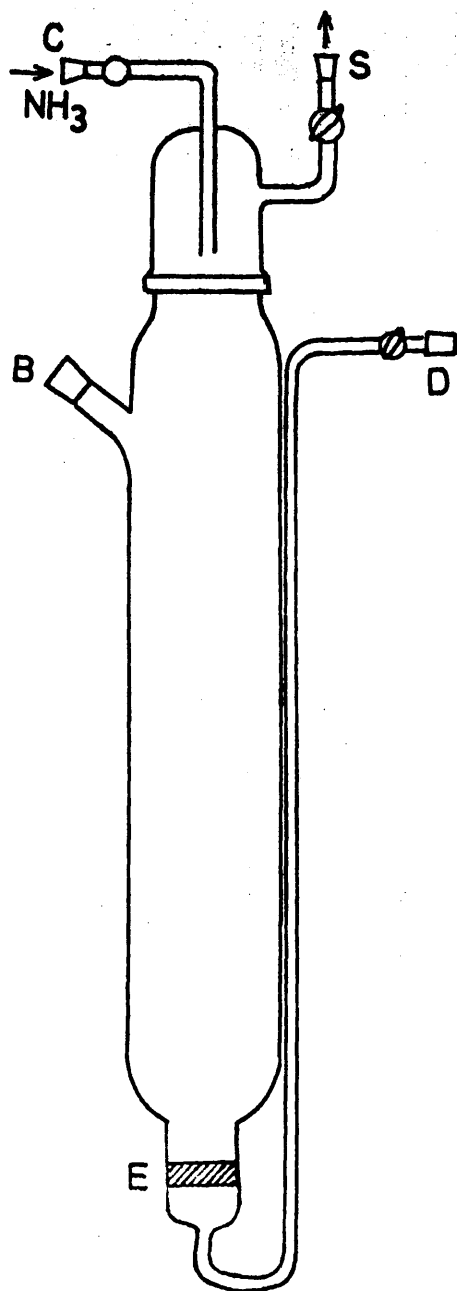


Fig. 4 .- Esquema de un recipiente de reacción

B. Métodos de análisis

La manipulación de todas las sustancias y toma de muestras para análisis se ha llevado a cabo en atmósfera de N_2 , en una caja seca o en tubos de Schlenk de diseño especial para cada operación . Para su pesada se han utilizado pesasustancias especialmente diseñados (57) .

Níquel : Después de disgregada la muestra , contenida en un erlenmeyer de cuarzo, con sulfúrico concentrado y H_2O_2 , se afiora la disolución a un volumen conocido y se valora una porción con EDTA 0,1M con murexida como indicador (109).

Paladio : La disgregación de las muestras se efectúa con agua regia o con mezcla de $HClO_4$ y HNO_3 . En ambos casos se produce la oxidación del Pd a Pd^{4+} , por lo que es necesaria la adición de HCl conc. al residuo para producir nuevamente Pd^{2+} . La disolución se lleva a pH=4 . y se determina el metal gravimétricamente como diacetil-dioximato (110) .

Litio : Se determina por fotometría de absorción en un espectrofotómetro de absorción atómica UNICAM SP 90A.

Sodio, potasio y rubidio : Se determinan por fotometría de emisión en el espectrofotómetro ya indicado.

Nitrógeno : El contenido en nitrógeno en forma de NH_3 se determina por el método de Kjeldahl, a escala micro.

Para la determinación del contenido total de nitrógeno de las sustancias se ha utilizado un analizador COLEMAN A-29, semimicro, con tubo de combustión vertical, en atmósfera de CO_2 y medida volumétrica del N_2 desprendido sobre disolución saturada de KOH.

Carbono, hidrógeno: La determinación se ha realizado por análisis orgánico elemental en un microanalizador COLEMAN de C,H, modelo 33, mediante absorción del H_2O y CO_2 procedentes de la combustión en tubos de absorción de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ y ascarita, respectivamente. La presencia de metales, especialmente los alcalinos, y otros elementos como P, halógenos o S ha obligado a la utilización de filtros y fundentes como WO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ó V_2O_5 y de tratamientos especiales en cada uno de los casos (111,112), para evitar interferencias en la determinación del carbono que en este tipo de organometálicos da, como es sabido, resultados bajos.

Para la pesada de las muestras y los tubos de absorción se ha utilizado una microbalanza Sartorius de carga máxima 30 g y de 10 mg de precisión.

En casos especiales como los derivados de algunos de los metales alcalinos, en que los resultados obtenidos para el C con este aparato, salieron demasiado bajos debido a las condiciones de temperatura a las que trabaja este aparato, se ha hecho el análisis por vía húmeda, atacando la muestra con mezcla crómica y absorbiendo el CO_2 producido, previamente seco, sobre ascarita o cosorb.

C. Otras técnicas de caracterización

1.- Medida de la susceptibilidad magnética

Para la determinación de la susceptibilidad magnética se ha seguido el método de Gouy (113). El electroimán del aparato de la casa Newport, tipo C, de $1\frac{1}{2}$ pulgadas se alimenta con corriente continua procedente de un rectificador Dovenset, modelo SPOL S 98626, regulada mediante transformador variable acoplado al rectificador. El control de intensidad de la corriente se realiza mediante un amperímetro de 0 a 3 amperios, que aprecia 0,02 A, de la casa Ernest Turner de Londres. La balanza utilizada es una semicro Stanton, modelo SM12. Como sustancia patrón para las medidas se ha utilizado $[\text{Ni en}_3] \text{ S}_2\text{O}_3$, preparado según Curtis (114).

2.- Resonancia magnética nuclear

Los espectros de RMN se han obtenido con un aparato Perkin Elmer 3-10 con tetrametilsilano como sustancia de referencia.

3.- Espectroscopia infrarroja

El aparato utilizado para el registro de los espectros ha sido un espectrofotómetro Perkin Elmer 325, que abarca un intervalo de 4000 a 200 cm^{-1} . Las muestras, convenientemente preparadas en caja seca, se han dispersado en nujol o fluorolube y se han utilizado células de KBr o CsI. En algunos casos se han preparado en pastillas de KBr o CsI.

Mediante la utilización de una célula de gases calentable hasta una temperatura de 200°C ha sido posible tomar algunos espectros en fase gaseosa.

4.- Difracción de rayos X

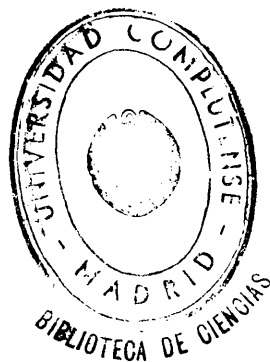
Los productos de la descomposición térmica de los derivados de Na y K del $\text{H}_2\text{p-DEB}$ se han estudiado por difracción de rayos X, por el método del polvo cristalino.

Se ha utilizado para ello una cámara Phillips PW1010 de 114,83 mm de diámetro, con colimador especial para espaciados de hasta 40 \AA .

Los diagramas se han obtenido con radiación K_{α} de Cu ($\lambda = 1,0545 \text{ \AA}$) y filtro de Ni. El tiempo de exposición ha sido de 16 a 24 horas.

5.- Espectroscopía Raman

El aparato utilizado para el registro de los espectros ha sido un espectrofotómetro Jarrell Ash. , Modelo 25-300, con láser de Ar^+ , Spectra Physic Mod. 165 .



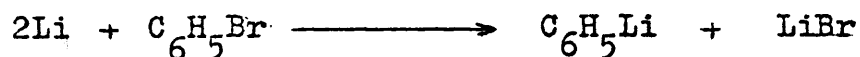
2.- PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS DE PARTIDA .

Los productos de partida utilizados en los procesos de síntesis se han obtenido según los métodos que se indican a continuación. Todos ellos han sido caracterizados por sus constantes físicas, análisis químico y por su espectro IR. Solamente se recogen en este trabajo los espectros IR de aquellas sustancias para las que dichos espectros no se han encontrado en la bibliografía consultada.

A.- Acetiluros de Li, Na y K y fenil-litio

Los acetiluros de Li, Na y K se han preparado según Corbellini y Turner (115) haciendo pasar una corriente de acetileno seco y purificado sobre una disolución filtrada del metal alcalino en NH_3 líquido. Una vez evacuado el NH_3 se conservan en un tubo de Schlenck bajo N_2 seco.

El fenil-litio se ha obtenido (116) a partir de bromobenceno y litio en éter absoluto según la ecuación:



Se filtra en atmósfera de N_2 seco a baja temperatura para disminuir la solubilidad del LiBr en éter. El PhLi obtenido se ha utilizado a continuación sin aislarlo de la disolución etérea.

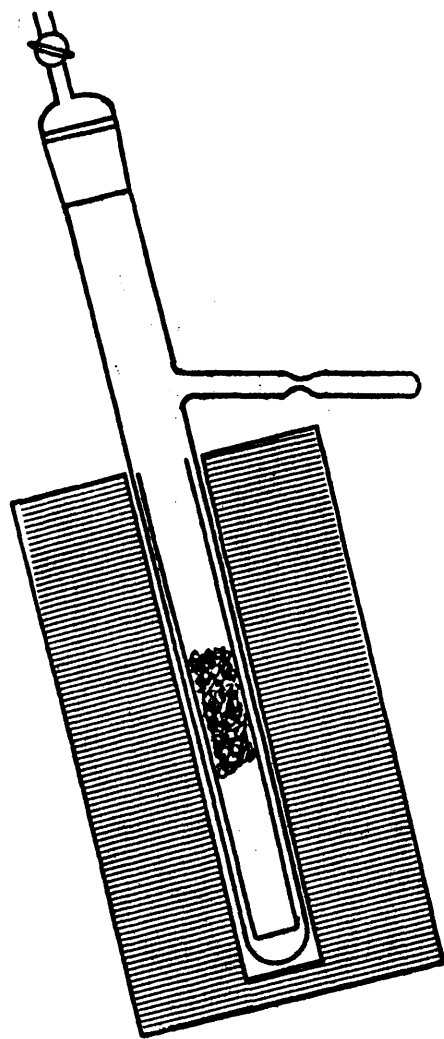


Fig. 5 .- Aparato utilizado en la obtención de Rb y Cs

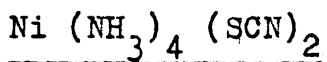
B.- Rubidio y cesio

Estos metales, utilizados para la obtención de los amiduros correspondientes, se han preparado por reducción en vacío de los cloruros correspondientes con calcio metálico a la temperatura de 500°C (117) en el horno representado esquemáticamente en la fig. 5.

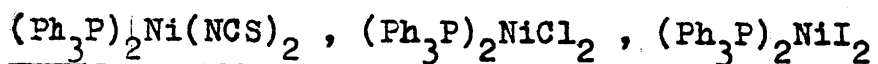
C.- Amiduros de K, Rb, y Cs

Se han obtenido por la acción del NH_3 líquido sobre el metal alcalino. Como catalizador de su formación se ha utilizado FeCl_3 anhidro (118).

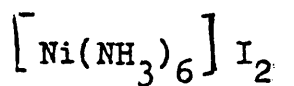
D.- Complejos de Ni y Pd



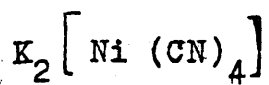
Por reacción de una disolución de 100 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SCN}$ e hidróxido de níquel, precipitado a partir de 100g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 30 g de NaOH , se obtiene el $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2$ (119). El producto así obtenido se lava con 20 ml de acetona y se seca a vacío. Su espectro IR puede verse en la fig. 6. Las frecuencias más características se recogen en la tabla 1.



Se han obtenido según Venanzi (120), a partir de las sales de Ni apropiadas y trifenilfosfina, en acético o butanol a la temperatura de ebullición. Los espectros IR de $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NCS})_2$ y $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiI}_2$ se reproducen en la fig. 6 y las frecuencias correspondientes a las bandas de absorción más características del primero se recogen en la Tabla 1. No ha sido posible asignar las vibraciones Ni-I del yodo-complejo, por lo que no se incluye este compuesto en la citada Tabla. El espectro IR del clorocomplejo coincide con el descrito en la bibliografía (121).



Se ha obtenido por amonación, en NH_3 líquido, del $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiI}_2$, según el proceso que experimentan en dicho disolvente los compuestos $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2$, ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$), tal como se pone de manifiesto, más adelante, en esta tesis.



Se ha preparado según el método descrito por Fernelius (122) por adición de una disolución de KCN a una supensión de $\text{Ni}(\text{CN})_2$ precipitado a partir de la sal de Ni, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y KCN. Por calentamiento a 100°C del producto cristalino hidratado, se obtiene el anhidro. Su espectro IR coincide con el descrito en la bibliografía (123).

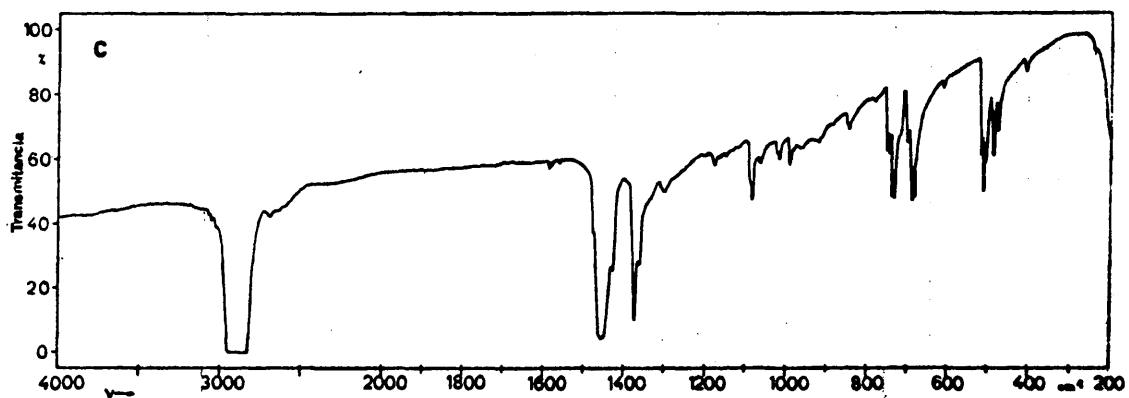
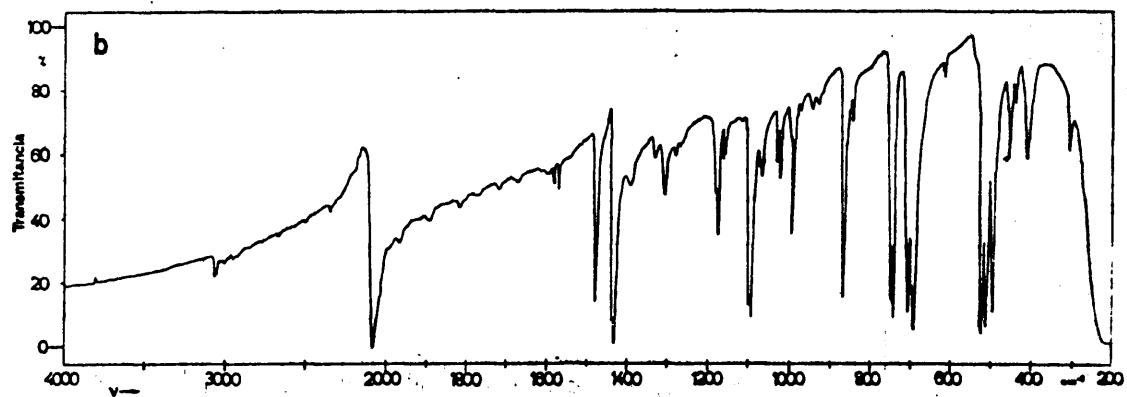
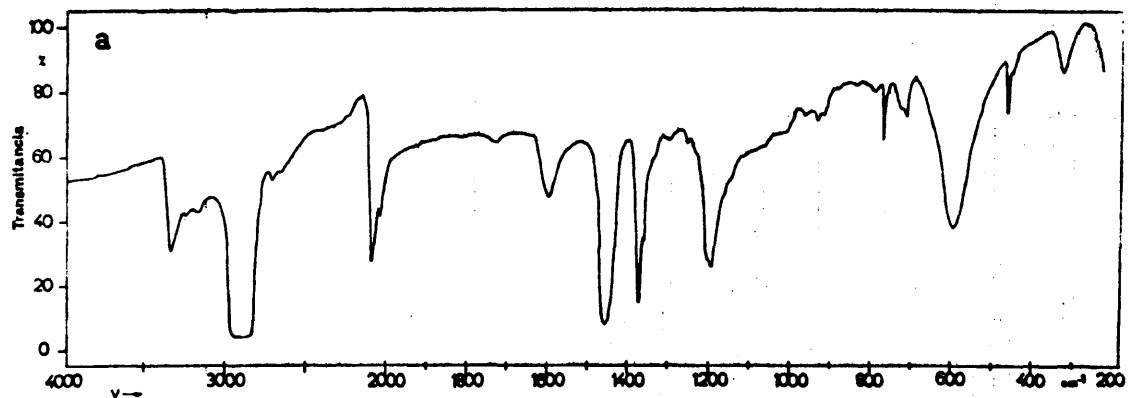


Fig. 6 .- Espectros IR a) $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})_2$;
 b) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NCS})_2$; c) $(\text{Ph}_3\text{P})\text{NiI}_2$

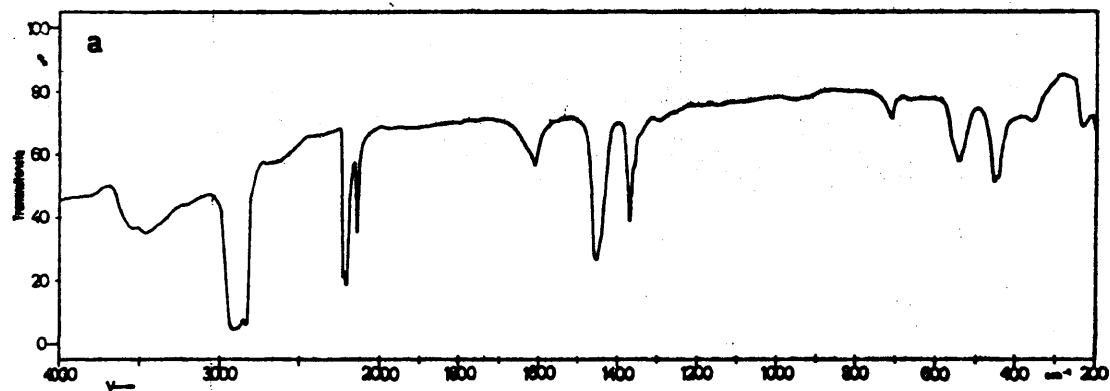


Fig. 7a) Espectro IR del $\text{Pd}(\text{CN})_2$

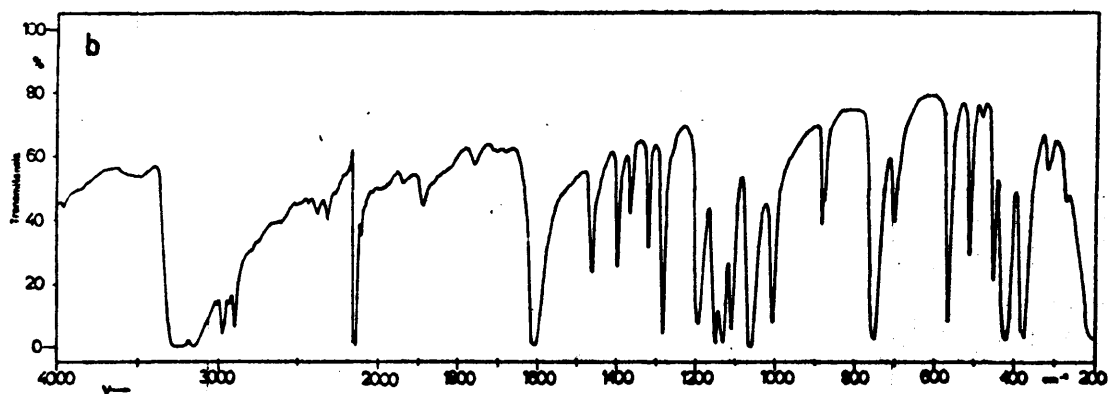


Fig. 7b) Espectro IR del $[\text{Pd}(\text{CN})_2\text{en}]$

Tabla 1 .- Frecuencias de absorción en el IR de los compuestos $(\text{NH}_3)_4\text{Ni}(\text{NCS})_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NCS})_2$, $\text{Pd}(\text{CN})_2$, $\text{Pd}(\text{CN})_2$ en

Asignación		Frecuencias (cm ⁻¹)		
	Ni(NH ₃) ₄ (SCN) ₂	(Ph ₃ P) ₂ Ni(SCN) ₂	Pd(CN) ₂	Pd(CN) ₂ en
ν(N-H)	3350 3260 3180			3224 3148
ν(C≡N)	2106 2030 sh	2088 2040 sh	2237 2215 2153	2146 2136
δ(N-H) _{as}	1600			1600
δ(N-H) _{sim}	1200			1190
ν(C=S)	780	868		
ρ(NH ₃)	608			
ν(Pd-C)			560 sh 549	560
ν(Pd-N)			460 450	420
δ(NCS)	472			
δ(PdCN)			360	373
ν(Ni-N _{NH₃})	335			
ν(Ni-N _{NCS})		308		

Las vibraciones correspondientes al ligando PPh_3 no sufren variación apreciable por coordinación , por lo que no se incluyen en esta tabla

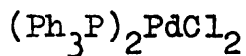
$\text{Pd}(\text{CN})_2$ y $\text{Pd}(\text{CN})_2 \text{ en.}$

El $\text{Pd}(\text{CN})_2$ se obtiene por precipitación con KCN a partir de una disolución acuosa de PdCl_2 ligeramente ácida (124). El calentamiento en vacío a la temperatura de 100°C conduce a un sólido amarillento no exento totalmente de agua.

El $\text{Pd}(\text{CN})_2 \text{ en.}$ se obtiene por disolución de $\text{Pd}(\text{CN})_2$ en etilendiamina a la temperatura de 0°C . La adición de alcohol disminuye la solubilidad del producto formado en el medio de reacción y conduce a la separación de la sustancia en forma cristalina. Se seca en estufa a $120\text{--}130^\circ\text{C}$ (55).

Los espectros IR de ambas sustancias se reproducen en la fig. 7 y las frecuencias más características se recogen en la Tabla 1.

En el espectro del $\text{Pd}(\text{CN})_2 \text{ en.}$ es de destacar, respecto al espectro IR descrito en la bibliografía (55), la particularidad del desdoblamiento observado en la banda $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$. Este desdoblamiento es concordante con la existencia de dos modos de vibración activos al IR que implican tensión $\text{C}\equiv\text{N}$ en el grupo de simetría C_{2v} al que pertenece el compuesto. El espectro del $\text{Pd}(\text{CN})_2$ presenta las bandas correspondientes a las tensiones $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ en la zona correspondiente a grupos CN puente. El número de bandas que presenta el espectro permite pensar en la posibilidad de una simetría local D_{4h} análoga a la del $\text{Ni}(\text{CN})_2$.



Se ha obtenido , como se describe en la bibliografía (124), a partir de una disolución acuosa de $\text{K}_2[\text{Cl}_4\text{Pd}]$ y una disolución alcohólica de la cantidad estequiométrica de PPh_3 . El espectro IR coincide con el descrito en la bibliografía (121).

E.- Síntesis y caracterización de p-dietinilbenceno($\text{H}_2\text{p-DEB}$)
y p-dietinilbenceno- $\text{d}_{1,10}$ ($\text{D}_2\text{p-DEB}$)

p-dietinilbenceno

Se ha obtenido según Hay(12) , por bromación de la mezcla comercial FLUKA de divinilbencenos (40% de m- y p-divinilbencenos) en etilvinilbenceno y tratamiento posterior del 1,4-bis-(1,2-dibromoetil)benceno preparado con potasio en t-butanol.

La reacción de obtención se ha llevado a cabo de la manera siguiente:

a) Bromación de la mezcla de divinilbencenos . Se efectúa en un matraz provisto de las bocas necesarias para adaptar un agitador mecánico, un embudo de llave y un refrigerante de reflujo. A la disolución de 750 g de la mezcla de divinilbencenos en 1200ml de CHCl_3 , se añaden bajo agitación , durante dos horas, 1300 g de bromo disuelto en CHCl_3 . Por enfriamiento de la mezcla de reacción a la temperatura de 5°C se produce un precipitado voluminoso, que se separa por filtración.

La recristalización en CHCl_3 de la mezcla de divinilbencenos bromados permite separar el 1,4 -bis- (1,2-dibromoetil benceno. Se han obtenido de esta manera 259 g. de dicho derivado bromado. Se ha comprobado por espectroscopía IR y mediante la determinación del punto de fusión (156°C frente a los 66°C para el derivado meta), que no contenía otros divinilbencenos bromados.

b) Obtención del p-dietinilbenceno a partir del 1,4 -bis-(1,2 dibromoetil)benceno. Sobre 50 g de 1,4 -bis(1-2 dibromoetil)benceno contenido en un matraz provisto de manta calefactora, agitador mecánico y embudo de llave, se ha añadido, a la temperatura de reflujo, una disolución de 18 g (0,46 moles) de K en un litro de t-butanol. Después de 2 horas la mezcla de reacción se lleva a un volumen de 4 litros por adición de agua a la temperatura de 0°C . La adición de agua da lugar a la separación de un sólido amarillo pálido en forma de escamas. Se han aislado de esta manera 11,78 g (0,093 moles) de p-dietinilbenceno. El rendimiento de la reacción ha sido del 85%, valor superior al descrito en la bibliografía. Se ha comprobado que el rendimiento puede mejorarse aumentando el tiempo de reacción entre el 1,4 -bis (1,2 dibromoetil)benceno y el K en t-butanol.

El producto obtenido tal como se ha indicado, contiene siempre impurezas en grado variable. Se ha intentado su purificación disolviéndolo en acético a ebullición y precipitándolo por adición de agua fría tal como describe DELUCHAT (10). Por este procedimiento no se logra, a pesar de repetirlo varias veces, obtener un producto totalmente

libre de impurezas. El producto puro se obtiene por sublimación a 60°C y 10^{-2} mm de Hg de presión.

El p-dietinilbenceno puro es incoloro y presenta polimorfismo, ya que cristaliza unas veces en forma de láminas y otras en forma de agujas. Por acción de la luz solar toma al poco tiempo color violeta.

Caracterización del producto obtenido

El p-dietinilbenceno obtenido se ha caracterizado mediante la determinación del punto de fusión ($96,5^{\circ}\text{C}$) microanálisis elemental de C,H y por espectroscopía de RMN.

Análisis:

calculado para C_{10}H_6	:	C, 95,24 ; H, 4,76
encontrado	:	C, 94,95 ; H, 4,82

Los datos del espectro RMN quedan recogidos en la tabla siguiente:

<u>δ (ppm)</u>	<u>Mult</u>	<u>nº de H</u>	<u>Asignación</u>
3,06	1	2	$-\text{C}\equiv\text{C}-\underline{\text{H}}$
7,40	1	4	C_6H_4

El valor de 3,06 ppm encontrado para δ corresponde a un protón de un grupo acetilénico p-sustituído, ya que para un m-sustituído análogo, el valor de δ es de 2,96ppm según los estudios realizados por Jouve (125).

En la fig. 8 se muestra el espectro RMN del p-dietinilbenceno referido al tetrametilsilano.

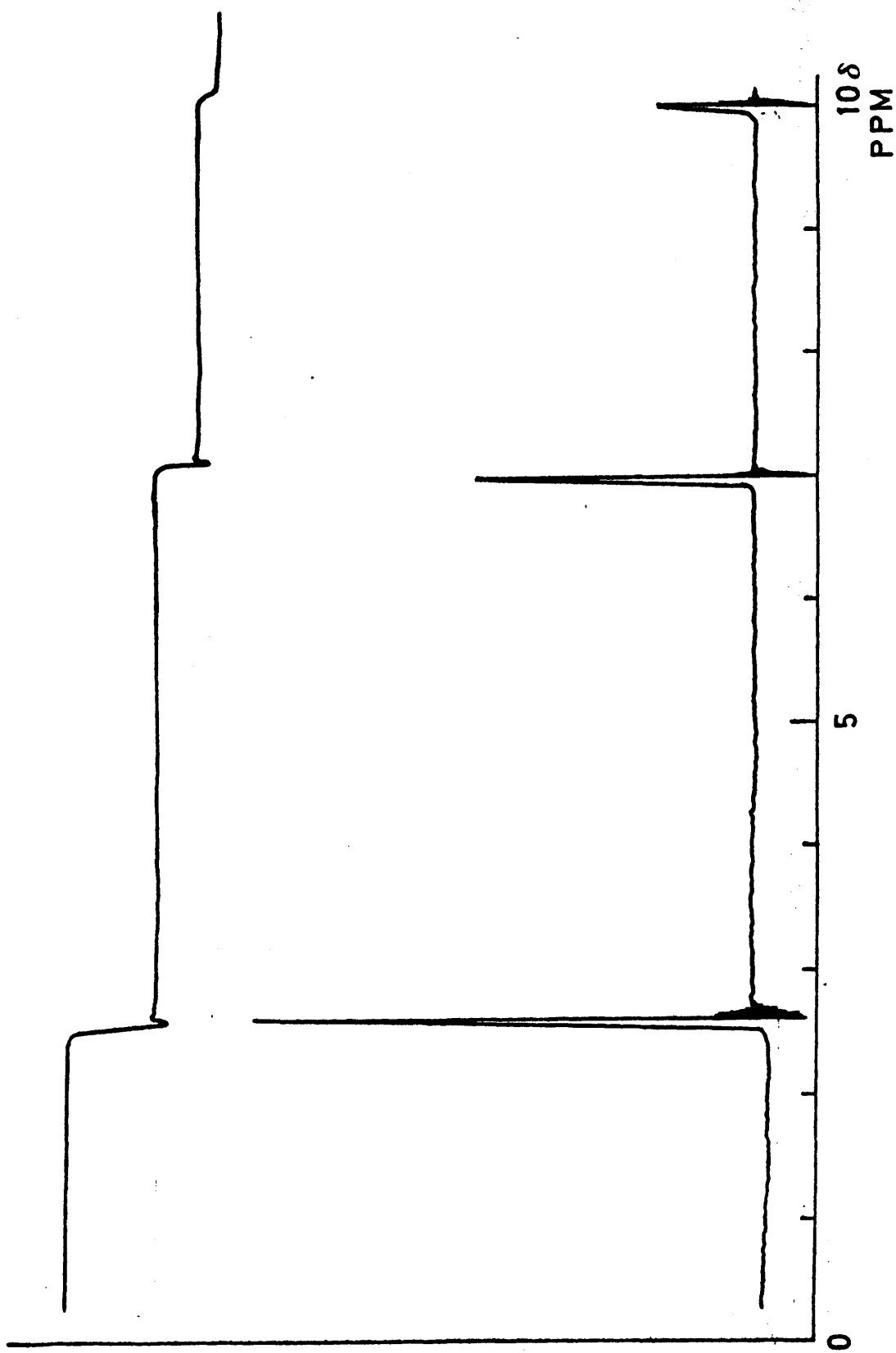


Fig. 8 .- Espectro RMN del H₂p-DEB

p-dietinilbenceno-d_{1,10}

La preparación del p-dietinilbenceno-d_{1,10} (D₂p-DEB) tiene interés para facilitar la asignación de bandas en el espectro vibracional del p-dietinilbenceno.

El p-dietinilbenceno deuterado se ha preparado por hidrólisis de la sal dipotásica del p-dietinilbenceno con D₂O. Este procedimiento ha sido descrito para la deutera-
ción del propino (126).

A 20 ml de D₂O, contenida en un recipiente del que se ha desplazado previamente el aire, se añaden 0,202 g (1 mmol) de sal dipotásica del p-dietinilbenceno. Se mantiene la suspensión formada en agitación durante veinte horas, en presencia de CaO, según se describe en la bibliografía (127). Después de este tiempo de agitación se extrae el p-dietinilbenceno-d_{1,10} formado con éter absoluto, se seca sobre MgSO₄, se elimina el éter por destilación y se sublima el p-dietinilbenceno-d_{1,10} obtenido.

Como puede observarse en el espectro infrarrojo de sólido sublimado, el contenido en producto deuterado es elevado.

F. Estudio del espectro vibracional del p-dietinilbenceno y p-dietinibenceno-d_{1,10}

El estudio del espectro vibracional del p-dietinilbenceno presenta interés en sí mismo y como punto de partida para el estudio de los espectros vibracionales de sus

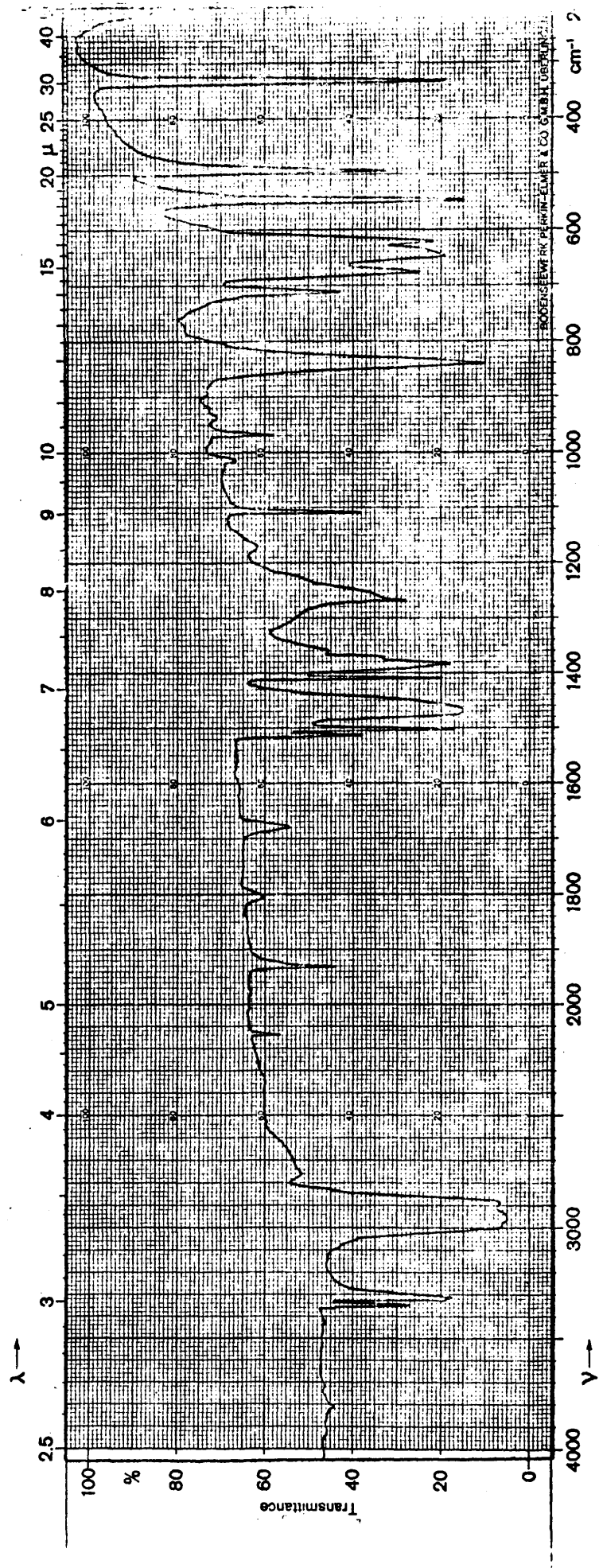


Fig. 9 .-- Espectro infrarrojo del H₂p-DEB sólido en nujol

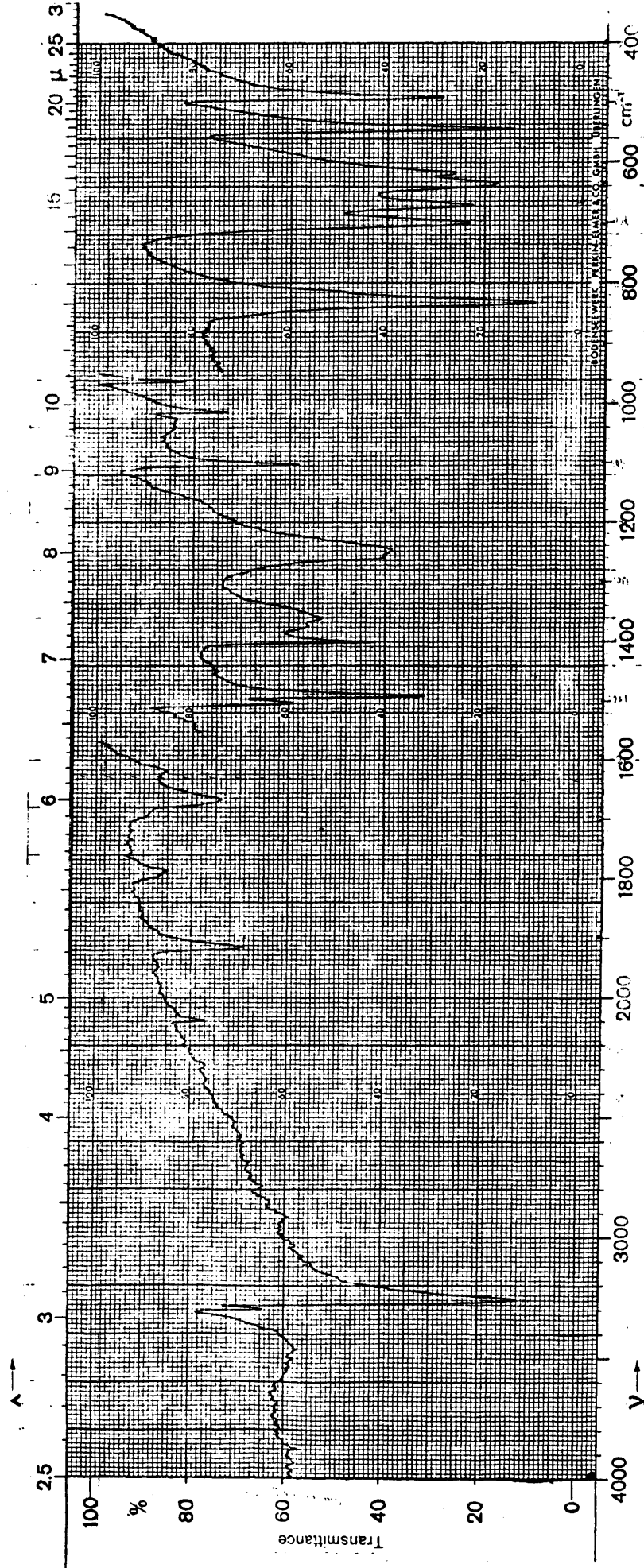


Fig. 10 .- Espectro Infrarrojo del $\text{H}_2\text{p-DEB}$ sólido en KBr

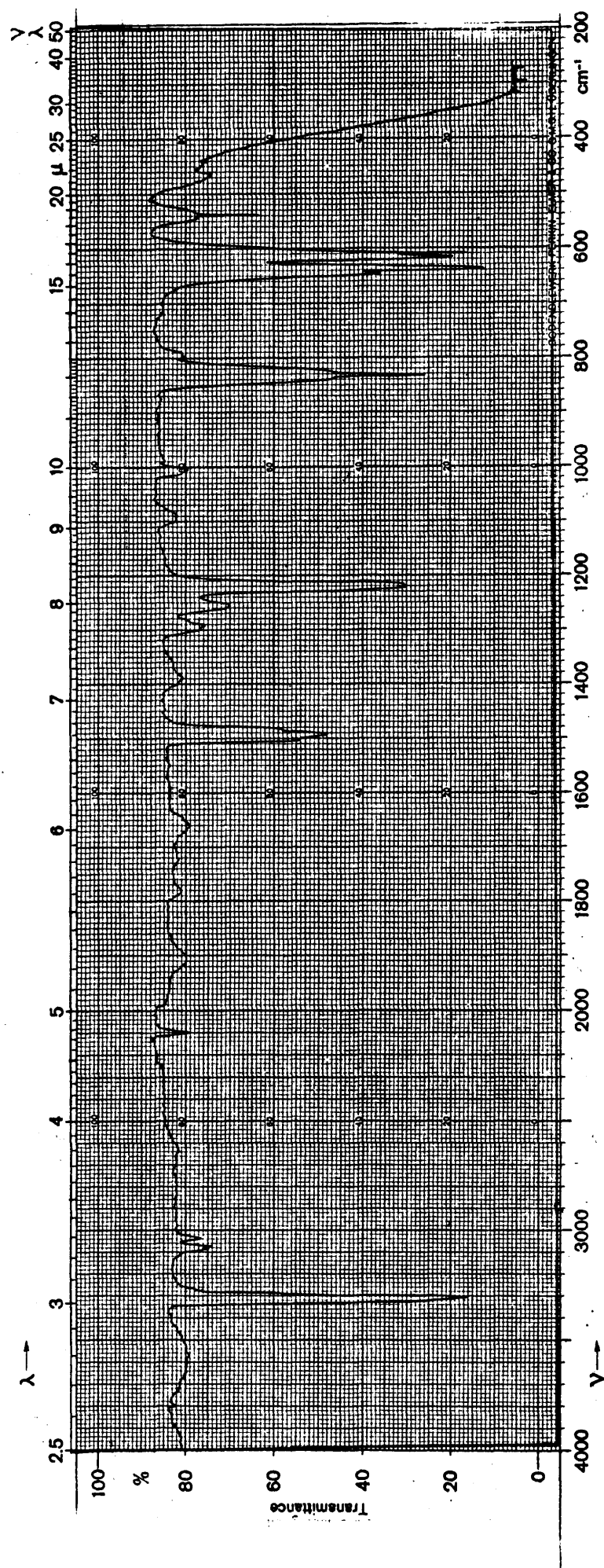


Fig. 11 .- Espectro infrarrojo del H₂p-DEB en fase de vapor

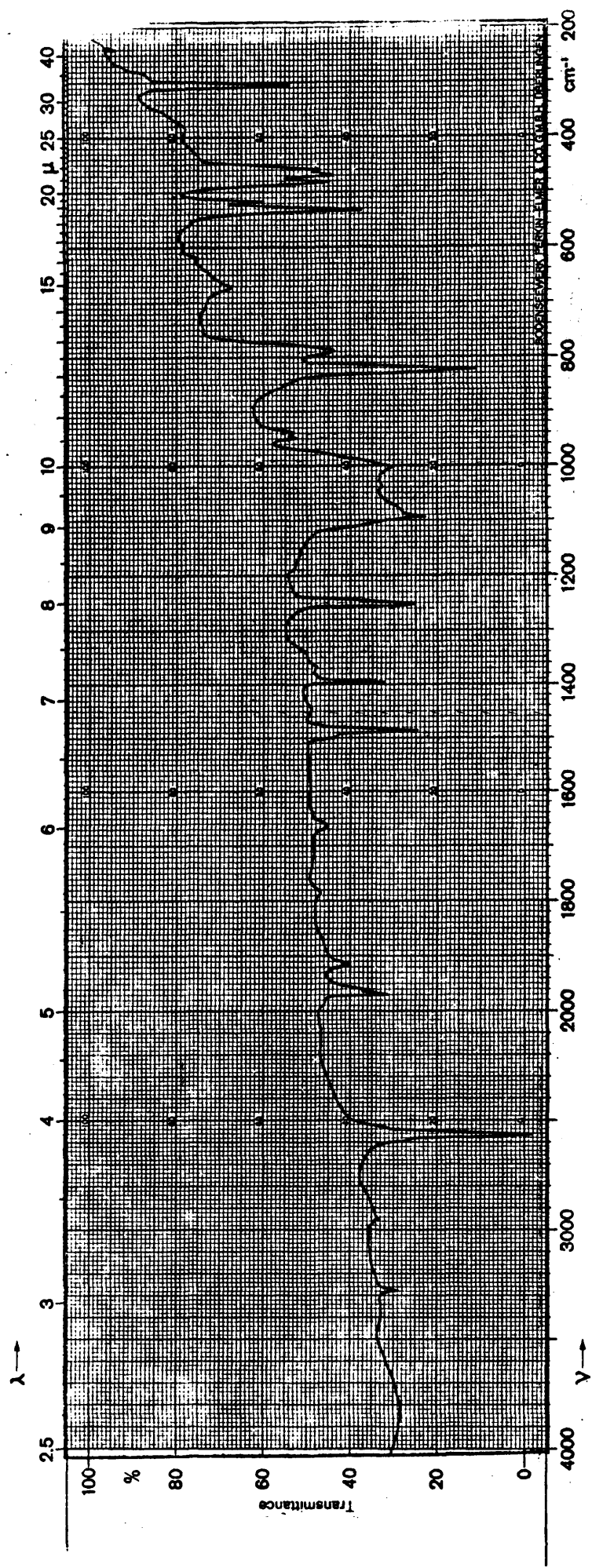


Fig. 12 .- Espectro infrarrojo del $D_2p\text{-DEB}$ sólido en CsI

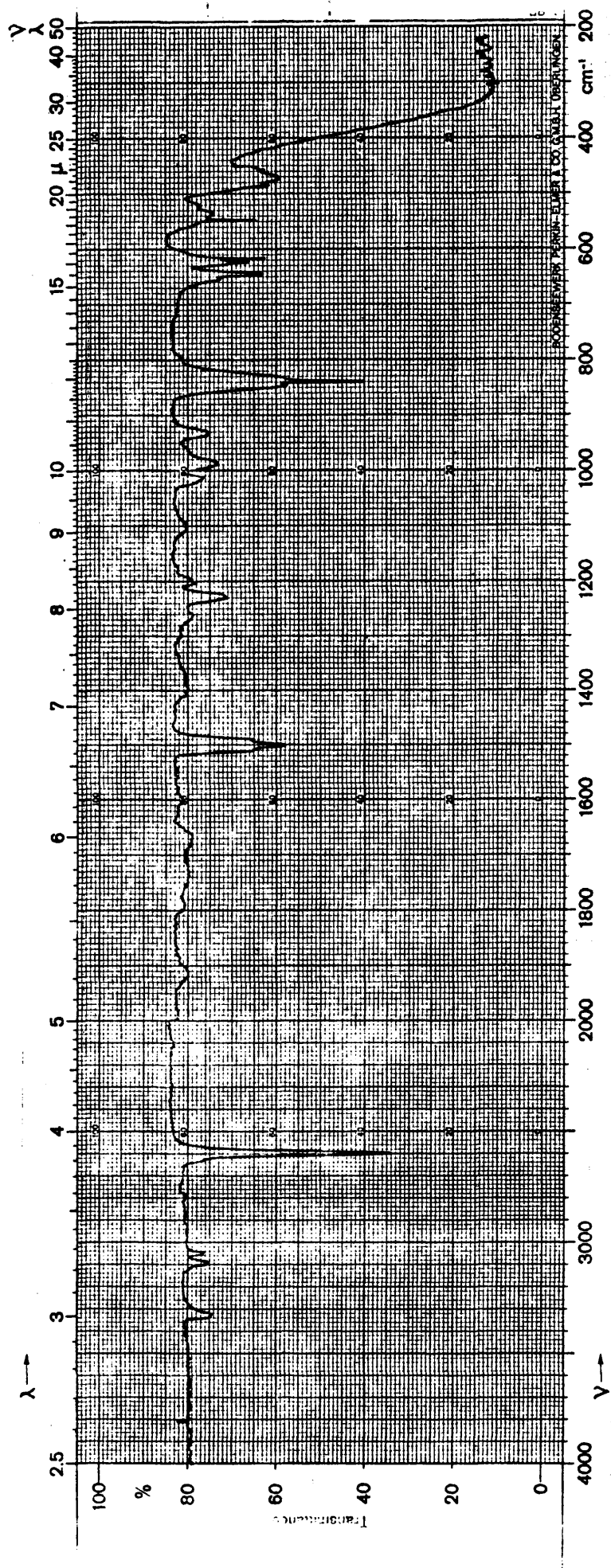


Fig. 13 .- Espectro infrarrojo de D₂p-DEB en fase de vapor

derivados metálicos. Este segundo motivo es el que nos ha llevado a abordar su estudio.

El único antecedente bibliográfico (128) es un espectro en el que no pueden observarse las bandas de absorción de la sustancia por encima de 1900 cm^{-1} , debido a una intensa absorción creciente hacia la zona de 3000 cm^{-1} , y no se ha hecho ningún intento de asignación de frecuencias.

Para realizar este estudio se han tomado los espectros infrarrojos del p-dietinilbenceno y p-dietinilbenceno- $d_{1,10}$ en fase sólida y en fase de vapor (figs. 9-13) y el espectro Raman del p-dietinilbenceno en fase sólida (fig. 14). El análisis detallado y comparativo de todos estos espectros permite asignar con bastante seguridad prácticamente todas las bandas que en ellos aparecen.

Para el estudio de los espectros de vibración del p-dietinilbenceno y del p-dietinilbenceno deuterado se ha seguido la nomenclatura adoptada por Varsányi (129). Según este autor, las vibraciones de los derivados del benceno pueden clasificarse en dos grupos:

- a) Vibraciones propias del anillo aromático, más o menos modificadas por los sustituyentes.
- b) Vibraciones propias de los sustituyentes.

Por otra parte, la actividad en el infrarrojo o Ra

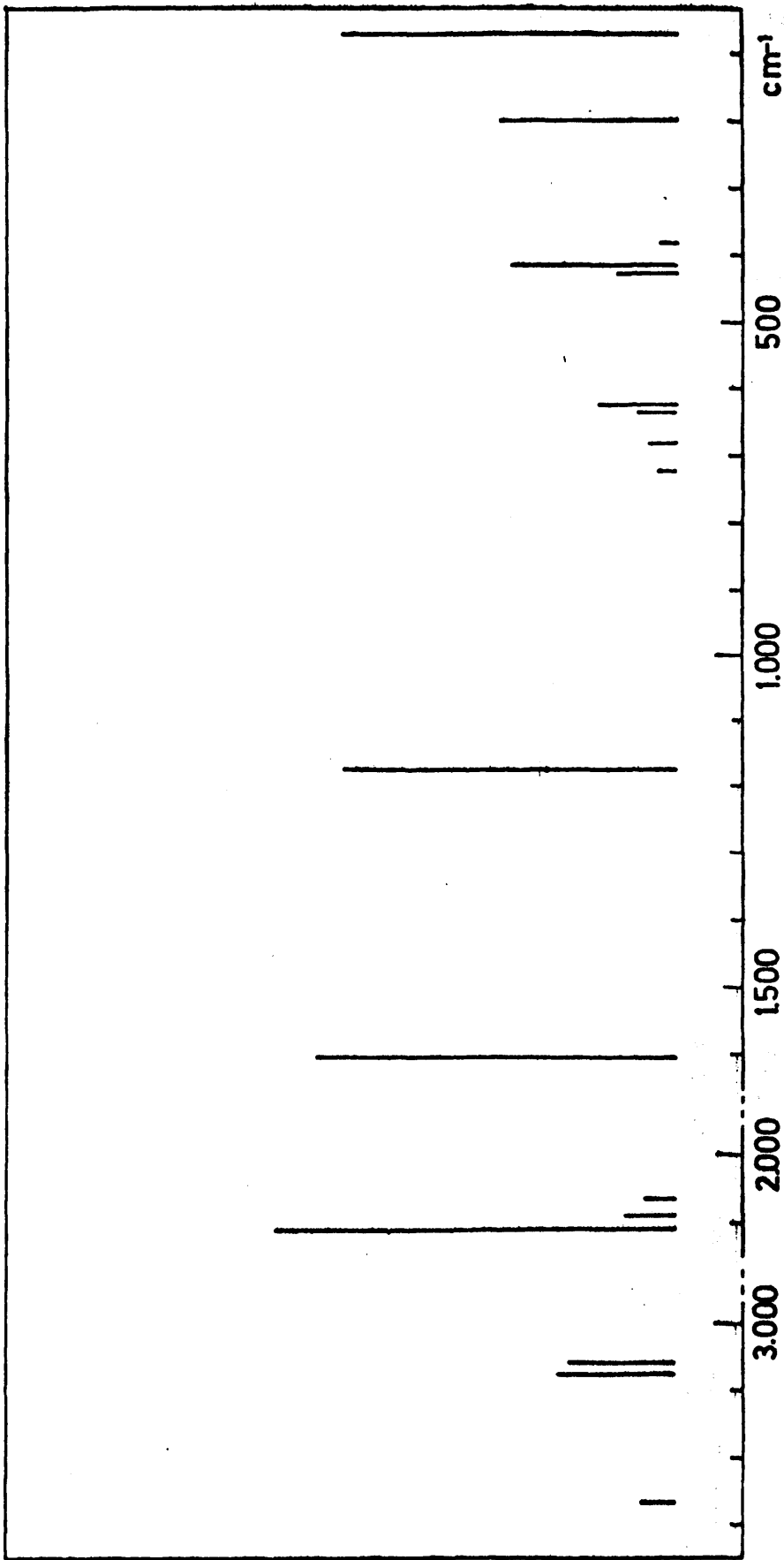


Fig. 14 .- Frecuencias e intensidades del espectro Raman del
p-dietinilbenceno sólido

man de dichas vibraciones viene determinada por el grupo de simetría a que pertenece la molécula, lo cual depende, en los derivados del benceno, de la naturaleza y tipo de la sustitución.

En las moléculas a que se refiere este estudio los sustituyentes $-C\equiv C-H$ y $-C\equiv C-D$ son lineales, por tanto, muy simétricos. Como estos grupos se encuentran en posición para, ambas moléculas pertenecen al grupo de simetría D_{2h} (o V_h).

Puesto que se trata de moléculas de 16 átomos, habrá 42 modos normales vibracionales. El análisis de coordenadas normales da la siguiente distribución de dichos modos por especies de simetría del grupo D_{2h} :

$$\Gamma_{\text{total}} = 8a_g + b_{1g} + 5b_{2g} + 7b_{3g} + 2a_u + 7b_{1u} + 7b_{2u} + 5b_{3u}$$

De estos modos normales son activos en el IR los que pertenecen a las especies b_{1u} , b_{2u} , y b_{3u} (19 en total) y en Raman, los que pertenecen a las especies a_g , b_{1g} , b_{2g} y b_{3g} (21 en total). La especie a_u es inactiva en IR y Raman.

Según la nomenclatura de Varsanyi (129), los modos normales del anillo aromático pueden referirse a los del benceno, de los cuales pueden considerarse derivados. Por este motivo, en el estudio sistemático de los espectros vibracionales de los hidrocarburos aromáticos se utiliza la numeración empleada para designar los modos normales del

Tabla 2.- Correlación de modos normales por especies de si
 metría $D_{6h} \longrightarrow V_h$ y actividades correspondientes
 tes en IR y Raman

Modo	D_{6h} Especie Actividad	V_h Especie Actividad
1,2	A_{1g} R	A_g R
3	A_{2g} inact.	B_{3g} R
4,5	B_{2g} R	B_{2g} R
10a	E_{1g} R	E_{1g} R
10b		B_{2g} R
6a,7a,8a,9a	E_{2g} R	A_g R
6b,7b,8b,9b		B_{3g} R
11	A_{2u} IR	B_{3u} IR
12,13	B_{1u} inact.	B_{1u} IR
14,15	B_{2u} inact.	B_{2u} IR
18a, 19a, 20a	E_{1u} IR	B_{1u} IR
18b, 19b, 20b		B_{2u} IR
16a, 17a	E_{2u} inact.	A_u inact.
16b, 17b		B_{3u} IR

benceno.

En la figura 15 , pueden verse representados los modos normales del benceno, con su designación numérica y el número de onda correspondiente.

Las frecuencias correspondientes a los modos normales del benceno pueden modificarse cuando se dan las condiciones propias de los sustituyentes. Tales frecuencias serán sensibles a la sustitución, así como las vibraciones de tensión y deformación correspondientes a los enlaces $C_{ar}-X$

Puesto que el grupo $V_h (D_{2h})$ es un subgrupo del D_{6h} , al que pertenece el benceno, es fácil establecer una correlación entre las especies de simetría a que pertenece los modos normales en ambos grupos. En la Tabla 2 se da la correlación de modos normales por especies de simetría y la actividad IR o Raman de dichos modos.

De esta tabla se deduce que los 30 modos que se derivan del benceno en las moléculas de simetría V_h se distribuyen entre las especies de simetría de este grupo del modo siguiente:

$$\Gamma_{\text{anillo}} = 6a_g + b_{1g} + 3b_{2g} + 5b_{3g} + 2a_u + 5b_{1u} + 5b_{2u} + 3b_{3u}$$

Si se comparan Γ_{total} y Γ_{anillo} , se deduce que los 12 modos restantes, que corresponden a las vibraciones propias de los sustituyentes, pertenecen a las especies de simetría :

$$\Gamma_{\text{sustituyentes}} = 2a_g + 2b_{2g} + 2b_{3g} + 2b_{1u} + 2b_{2u} + 2b_{2u}$$

Puesto que las moléculas son planas, pueden clasificarse dichas vibraciones en vibraciones de tensión en el plano, vibraciones de deformación en el plano y vibraciones de deformación fuera del plano. En la figura 16, se dan los distintos modos normales, de los sustituyentes clasificados por especies de simetría.

Como resumen de la descripción de los modos normales correspondientes a los grupos alquínico, (Fig.16) puede decirse que hay dos modos de tensión $\text{C}\equiv\text{C}$ y $\equiv\text{C}-\text{H}$, uno simétrico (a_g) y otro antisimétrico (b_{1u}), dos modos de deformación $\text{C}\equiv\text{C}$ y $\equiv\text{C}-\text{H}$ fuera del plano (b_{2g} y b_{3u}). De los doce modos, 6 son activos en el IR y 6 en el Raman. Los dos modos de deformación en el plano y fuera del plano de los grupos $\text{C}\equiv\text{C}$ y $\equiv\text{C}-\text{H}$ activos en el IR (o los otros dos activos en el Raman) deben tener frecuencias parecidas.

Puesto que las frecuencias de tensión de los grupos $\text{C}\equiv\text{C}$ y $\equiv\text{C}-\text{H}$ caen en intervalos relativamente próximos y pertenecen a la misma especie de simetría, es de esperar que exista acoplamiento vibracional entre ambos modos que será más fuerte en la especie deuterada, al ser mayor la masa del D que la del H y hacerse más próximas las frecuencias. Es de esperar también que se modifiquen los modos de

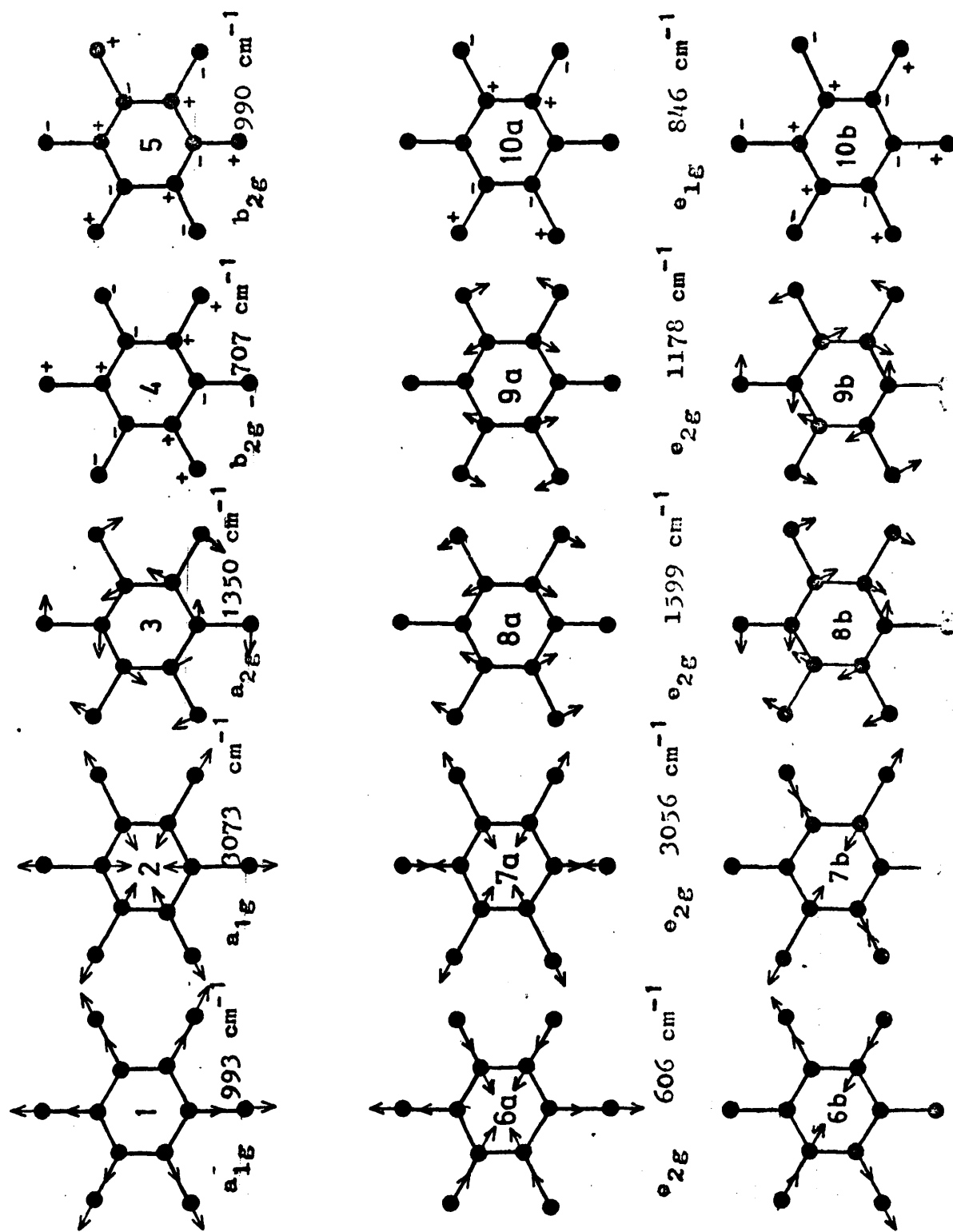


Fig. 15.- Modos normales del benceno según Varsányi

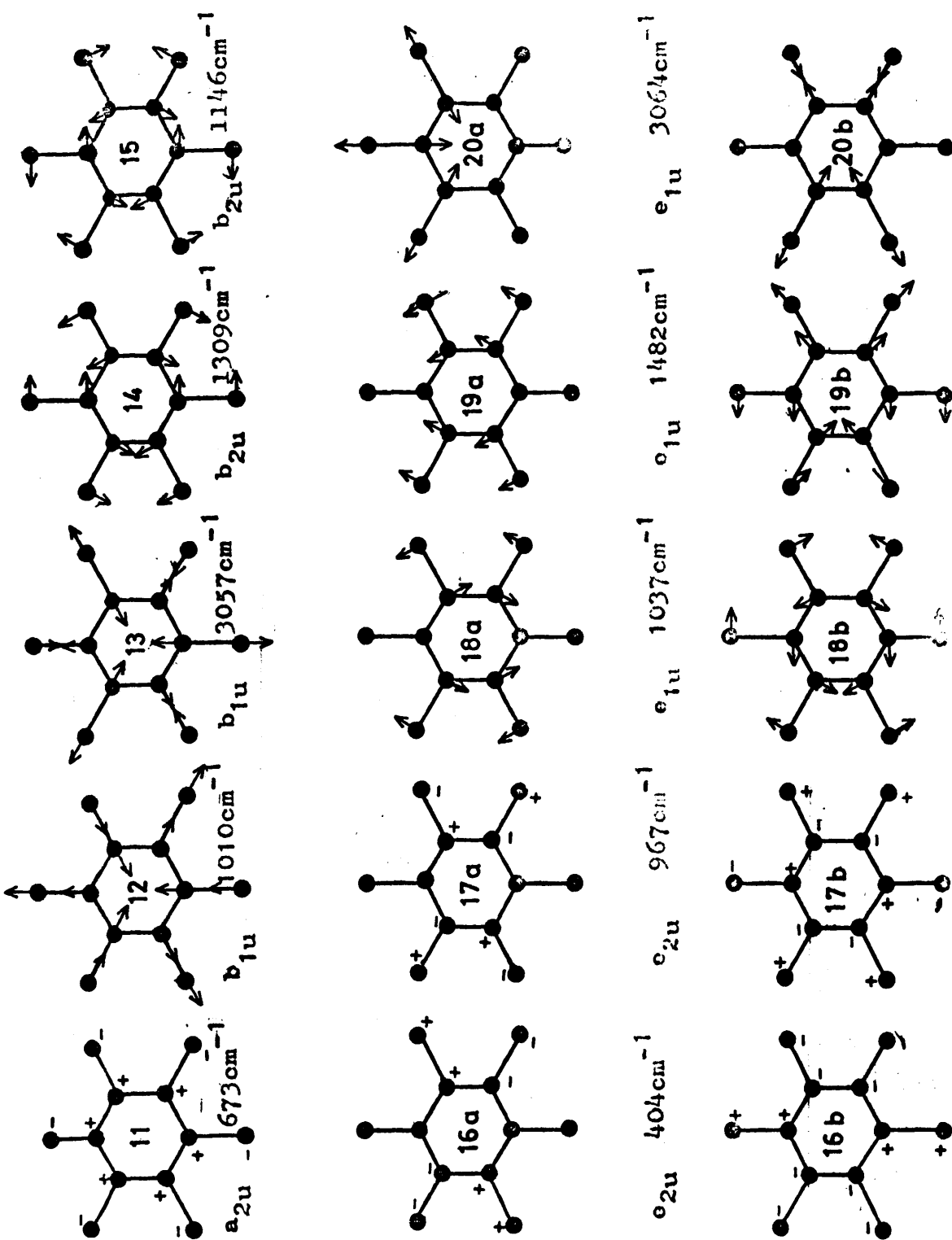


Fig. 15 (continuación)

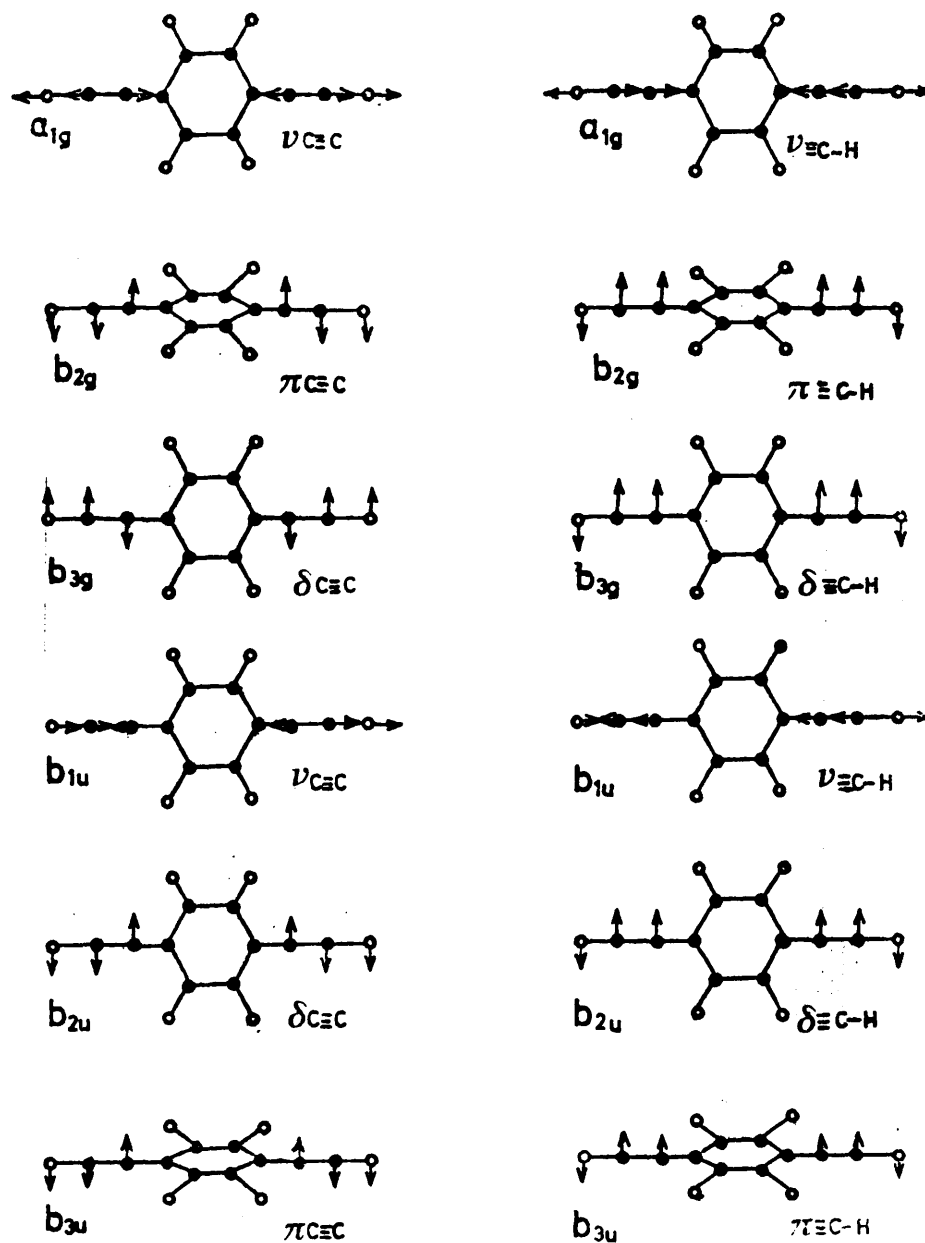


Figura 16.- Modos normales de los sustituyentes alquinilo, especies de simetría y descripción de los mismos.

deformación $\equiv\text{C-H}$ y algo los $\text{C}\equiv\text{C}$ en la especie deuterada.

Para la asignación de los modos normales correspondientes al anillo aromático se han seguido las indicaciones de Varsányi (129) para los derivados p-sustituídos. La forma de las bandas (estructura rotacional) de los espectros IR de ambas sustancias en estado de vapor, permite asignar sin ninguna duda algunas de ellas, especialmente las de tipo C, que en el grupo V_h corresponden a especies b_{3u} . No resulta siempre fácil distinguir las bandas del tipo A (b_{1u}) y B (b_{2u}).

Los espectros IR obtenidos para el p-dietinilbenceno y p-dietinilbenceno- $d_{1,10}$ en estado sólido y en estado de vapor se dan en las figuras 9-13 .. En la figura 14 se da el espectro Raman del p-dietinilbenceno sólido.

La asignación de frecuencias para el p-dietinilbenceno y el p-dietinilbenceno- $d_{1,10}$ se dan en las Tablas 3y4

Dado que las bandas debidas estrictamente al anillo aromático no ofrecen dificultad en su asignación, el comentario que va a continuación se referirá solo a las bandas correspondientes a los grupos alquínilo.

Es interesante destacar la variación de la frecuencia e intensidad de la banda de tensión $\equiv\text{C-H}$ con el disolvente y estado de agregación. Así, en los espectros tomados en fase sólida suele obtenerse un doblete, formado por una banda a 3260 cm^{-1} y otra hacia 3300 cm^{-1} . Las intensidades relativas de ambas bandas dependen del disolvente y

TABLA 4 .- Espectro infrarrojo del p-dietinilben-
ceno-d_{1,10}

vapor		sólido	Asignación y descripción aproximada con referencia a los modos del benceno	
ν (cm ⁻¹)	tipo	ν (cm ⁻¹)		
3322 w	B A A	3260 vw	impureza	
3094 m			C-H str.	b _{2u} 20b
3044 m			C-H str.	b _{1u} 20a
2595 vs		2564 vs	≡C-D str.	b _{1u}
		1986 vvw	C≡C str.	
		1971 w	comb. (1502+470)	
		1964 w		
		1913 vw	comb. (2x549+832)	b _{3u}
1918 m				
1790 w		1786 vvw	agua	
1734 w				
1664 w		1670 w		
1502 s		1505 sh		b _{1u} 19a
		1492 s		
1395 w		1404 s		b _{2u} 19b
1300 vw				b _{2u} 14
1266 sh				
1262 vw		1268 s	C-X str.	b _{1u} 13
1227 w			comb. ≡C-H bend. (impureza)	
1208 vw				
1196 w			C-H bend. pl. a _g	9a
1100 vw		1104 s	C-H bend. pl. b _{2u}	18b
		1085 sh		
		1045 w		
1015 w		1010 s	C-H bend. pl. b _{1u}	18a
985 m		990 sh	comb. ≡C-D bend.	
		961 w		b _{2g} 10b
935 m		948 w	comb. ≡C-D bend.	
848 s	C	832 vvs	C-H f. pl. b _{3u}	11
797 vw		798 m	C-H bend. f. pl. b _{1g}	10a
				b _{1u} 12
		685 w, b	resp. anillo impureza	
647 w		628 v	"	
618 w				
549 vs	C	547 vs	C≡C bend. f. pl. b _{3u}	
538 w		534 w	C≡C bend. pl. b _{2u}	
525 w			C≡C bend. imp.	
486 s	C	480 s	≡C-D bend. f. pl. b _{3u}	
473 s		493 s	def. esq. b _{1u}	16b
466 s		476 s	≡C-D bend. p. b _{2u}	
		323 vs	C-X bend. b _{2u}	15

m =media
s =fuerte
w =débil

sh =hombro
b =ancha

concentración de la muestra.

Gastilovich y Shigorin (130,131), han atribuido estos efectos a la interacción por puentes de hidrógeno con el disolvente o entre las moléculas del hidrocarburo. Los disolventes empleados en nuestro caso (nujol, BrK, ICs) no pueden considerarse disolventes propiamente dichos, sino medios de dispersión, por lo que sólo cabe esperar interacción intermolecular, que dependerá fundamentalmente de la concentración de la muestra. Es posible también una interacción con las moléculas de agua que, como impureza en grado de trazas, acompañan a la sustancia. Los dos efectos contribuyen a la disminución de la frecuencia de tensión $\equiv\text{C-H}$ en los espectros tomados en estado sólido respecto a las del espectro tomado en estado de vapor (3322 cm^{-1}). Se observan dobletes y corrimientos análogos de la banda, correspondiente a la especie deuterada cuando la cantidad de agua presente es mayor (2589 y 2563 cm^{-1}).

Puesto que el cambio de la frecuencia $\nu(\equiv\text{C-H})$ con el estado de agregación afecta también, aunque poco, a la frecuencia de tensión $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, es muy posible que haya acoplamiento vibracional entre ambas. Este acoplamiento vibracional se acentuará en la molécula deuterada. Si se comparan la posición e intensidades de las frecuencias de tensión $\nu(\equiv\text{C-H})$ y $\nu(\equiv\text{C-D})$ y las $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ correspondientes a ambas moléculas, se observa un desplazamiento de 737 cm^{-1} y un aumento bastante grande de intensidad en la tensión $\nu(\text{C-H})$ al pasar a la especie deuterada mientras que la $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ se desplaza 125 cm^{-1} hacia frecuencias más bajas y su intensidad se hace tan pequeña que sólo es observable

en el espectro del sólido como una banda de muy baja intensidad, que aparece a 1986 cm^{-1} . Este efecto es totalmente análogo al observado por Evans y Nyquist (127) en el espectro vibracional del fenilacetileno.

Los modos bending $\delta(\equiv\text{C-H})$ aparecen entre 648 y 620 cm^{-1} y se desplazan a 486 y 470 cm^{-1} en la especie deuterada. Los modos bending de los grupos $\text{C}\equiv\text{C}$, aparecen entre 500 y 550 cm^{-1} . El modo correspondiente a la vibración fuera del plano aparece a 547 cm^{-1} , lo cual es evidente por la forma C de la banda (b_{3u}), mientras que la vibración en el plano puede corresponder al hombro que se encuentra a 525 cm^{-1} en el espectro tomado en fase de vapor. Estas bandas prácticamente quedan inalteradas en la especie deuterada.

Los modos de tensión $\nu(\text{C-X})$ corresponden a las vibraciones 13 y 7a del benceno. El primero de ellos, activo en el IR, no se altera en la especie deuterada. Los modos C-X bending en el plano y fuera del plano corresponden a las vibraciones 9b, 5, 15 y 17b del benceno y todos se encuentran por debajo de 450 cm^{-1} . Es dudosa la asignación de un pico a 197 cm^{-1} bastante intenso en el espectro Raman, a la vibración 17b, (b_{1u}), ya que esta vibración debería ser activa sólo en el IR. Sin embargo, como en esta zona sólo cabe que se de esta vibración y el IR no se ha tomado más que hasta 200 cm^{-1} , se ha hecho esta asignación de modo provisional. Es posible también que en el sólido esta vibración no sea prohibida.

3.-PREPARACION Y ESTUDIO DE LOS DERIVADOS DE LOS METALES ALKALINOS

El estudio de los derivados de los metales alcalinos tiene, dentro del campo de los compuestos organometálicos $M-C\equiv CR$, dos objetivos principales. En primer lugar, tal como se ha indicado anteriormente, los derivados de los metales alcalinos son, para un hidrocarburo dado, los que dan lugar a un enlace $M-C$ con mayor carácter polar y por tanto su estudio permite el conocimiento de las características del ligando $RC\equiv C$. En segundo lugar, como se ha puesto de manifiesto al indicar los métodos de síntesis de alquínil-complejos su estudio permite determinar las condiciones de reacción más adecuadas al ser utilizados como productos de partida.

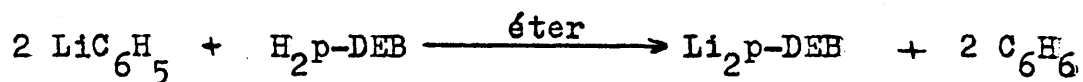
Para estas sustancias se describen en primer lugar los métodos de preparación. Los espectros IR, así como el estudio de la descomposición térmica de algunas de estas sustancias se discutirán más adelante.

A.- Síntesis de los derivados de los metales alcalinos del

H_2p-DEB

1). $Li_2(p-DEB)$

Se ha obtenido por reacción en éter totalmente exento de agua entre el hidrocarburo y el fenil-litio. La reacción de 0,84 g (10mmol) de fenil-litio en disolución e térea y 0,61 g (5mmol) de H_2p-DEB a la temperatura de $-40^{\circ}C$, transcurre según el esquema:



En el medio de reacción se observa, a los pocos minutos, la precipitación del $\text{Li}_2\text{p-DEB}$, de color blanco. Se mantiene la mezcla de reacción unas horas a -20°C y a continuación se filtra bajo N_2 seco a través de un recipiente provisto de una placa G-3. Se lava varias veces con éter absoluto y se evacua a alto vacío durante una hora a temperatura ambiente. Se obtienen de esta manera 0,41 g del producto. Rendimiento 60%

Análisis:

calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Li}_2$:	C, 86,94 ; H, 2,96 ; Li, 10,21
encontrado	:	C, 83,47 ; H, 3,14 ; Li, 10,85

Si la misma reacción se lleva a cabo en THF, no se observa la separación de ningún sólido en el seno del medio de reacción hasta al cabo de unas semanas a -20°C . Los cristales incólores formados, cuya elevada tendencia a disolverse no ha permitido aislarlos en condiciones de pureza analítica son muy probablemente solvatos de THF del $\text{Li}_2\text{p-DEB}$. Es conocida la gran tendencia de estos derivados líticos a la solvatación y el elevado carácter dador del THF puede favorecer este proceso. La evacuación en vacío de estos cristales conduce a la pérdida del THF, con el consiguiente colapsamiento de los cristales que pasan a ser blancos.

ii). Na₂(p-DEB)

La reacción de una disolución de NaC≡CH en 100 ml de NH₃ líquido, obtenida al pasar una corriente de acetileno seco sobre una disolución filtrada de 0,88 g de Na, y una disolución de 0,75 g (6 mmol) de H₂p-DEB en 50 ml de NH₃ líquido conduce, según el esquema siguiente:



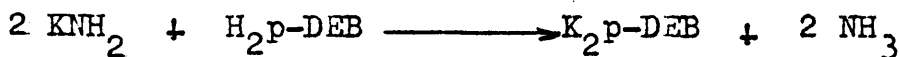
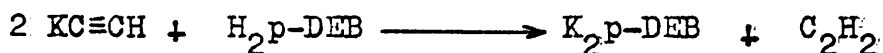
a la formación de un sólido blanco que se filtra a través de un recipiente provisto de una placa filtrante G-3 y se lava cinco veces con 50 ml de NH₃ líquido. Dada la elevada solubilidad en el medio de reacción de la sustancia obtenida, antes de filtrar se reduce el volumen de la disolución a 1/3 del volumen inicial, se mantiene la mezcla de reacción dos días a -70°C y todas las filtraciones se han llevado a cabo a esta temperatura, enfriando el recipiente en que se recoge el filtrado con N₂ líquido. El rendimiento en la obtención de esta sustancia ha sido del 66%. La gran solubilidad de esta sustancia en NH₃ líquido se comprueba, con la presencia de una cantidad apreciable de ella en el recipiente de recogida del filtrado después de eliminar el disolvente. Esta solubilidad elevada puede interpretarse teniendo en cuenta la relación de tamaños entre anión y catión. En compuestos análogos, como el Na₂o-DEB ha sido necesaria la precipitación por adición de éter para aislar la sustancia del medio de reacción (37) por adición de éte

Análisis:

calculado para $C_{10}H_4Na_2$: C, 70,60 ; H, 2,35 ; Na, 27,04
 encontrado : C, 69,47 ; H, 2,44 ; Na, 26,75

iii). $K_2(p-DEB)$

Se ha obtenido por reacción entre el hidrocarburo y el acetiluro o el amiduro de potasio en NH_3 líquido.



A una disolución de 0,62 g de K (15,8 mmol) en 150 ml de NH_3 , contenido en un recipiente provisto de placa filtrante G-4, se añade una pequeña cantidad de $FeCl_3$ anhidro para catalizar la formación del KNH_2 . Una vez formado, se filtra y, sobre esta disolución, se añade 1g de H_2p-DEB . Se observa instantáneamente la formación de un precipitado blanco. Se mantiene la mezcla de reacción una hora a $-70^\circ C$, después de las cuales se filtra el sólido formado y se lava 5 veces con 50 ml de NH_3 líquido, condensado por retroceso. Las filtraciones se han llevado a cabo manteniendo la sustancia a temperatura baja para impedir al máximo la solubilización del producto. El rendimiento de la reacción ha sido del 75%.

Para la obtención a partir de $KC\equiv CH$ se ha seguido un procedimiento totalmente análogo. El $KC\equiv CH$ se obtiene en el medio de reacción, pasando una corriente de acetile-

no seco sobre la disolución del metal en NH_3 líquido. Se ha comprobado que, en este caso, es necesario lavar el precipitado un número mayor de veces, debido a la menor solubilidad del acetiluro de potasio frente a la del amiduro. En consecuencia, se considera más ventajosa la utilización del KNH_2 como agente metalante.

Análisis:

calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{K}_2$: C, 59,38 ; H, 1,98 ; K, 38,62

encontrado : C, 58,45 ; H, 2,11 ; K, 38,83

La evacuación del producto obtenido al alto vacío, y temperatura ambiente origina la eliminación total del NH_3 , de manera análoga a como sucedía en el derivado disódico.

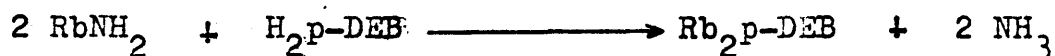
Se ha intentado obtener el derivado monopotásico del $\text{H}_2\text{p-DEB}$. Su obtención permitiría la obtención de alquini-complejos del hidrocarburo en los que éste actuaría como dador a través de uno de sus dos grupos alquinilo. Este intento se ha llevado a cabo por reacción entre $\text{H}_2\text{p-DEB}$ y $\text{KC}\equiv\text{CPh}$. Debido a que el $\text{H}_2\text{p-DEB}$ en su primera disociación es más ácido que el fenilacetileno y que, probablemente se comporta como ácido más débil que el fenilacetileno en su segunda disociación, la reacción entre $\text{KC}\equiv\text{CPh}$ y $\text{H}_2\text{p-DEB}$ debería conducir a la formación de la especie monoalcalina KHp-DEB . De la reacción entre $\text{H}_2\text{p-DEB}$ y $\text{KC}\equiv\text{CPh}$, 1:1, en NH_3 líquido, no se ha podido aislar ningún producto sólido. Dada la analogía de propiedades entre todas las sustancias que pueden existir en mayor o menor cantidad en el medio de reacción, no es posible aislar el KHp-DEB con éter.

u otros disolventes, sin estar impurificado por los productos iniciales.

La gran tendencia a la hidrólisis del $K_2p\text{-DEB}$ permite obtener a partir de él, por tratamiento con D_2O , el $D_2p\text{-DEB}$.

iv) $Rb_2(p\text{-DEB})$

A una disolución de 1,26 g (12,3mmol) de $RbNH_2$ en 100 ml de NH_3 líquido se ha añadido una disolución filtrada de 0,77 g (6,1 mmol) de $H_2p\text{-DEB}$. El $RbNH_2$ utilizado se ha obtenido en el medio de reacción a partir de una disolución del metal y se ha filtrado a través de un recipiente provisto de placa filtrante G-3 antes de añadir sobre él el $H_2p\text{-DEB}$. En el momento de mezclar las dos disoluciones tiene lugar la formación de un precipitado blanco, según el esquema de reacción:



El precipitado se lava tres veces con 50 ml de NH_3 líquido y se evacua al alto vacío. El rendimiento de la reacción es del 80 %.

Análisis:

calculado para $C_{10}H_4Rb_2$: C, 40,75 ; H, 1,35 ; Rb, 57,99

encontrado : C, 38,9 ; H, 1,39 ; Rb, 58,45

v). Cs₂(p-DEB)

Por reacción entre una disolución filtrada de 2,3 g (15,8 mmol) de CsNH₂ en 100 ml de NH₃ líquido, obtenido en el medio de reacción a partir del metal, contenida en un recipiente provisto de placa filtrante G-4, y una disolución de 1 g (8 mmol) de H₂p-DEB, se obtiene el Cs₂p-DEB :



El sólido blanco formado se filtra y se lava varias veces con NH₃ líquido. El rendimiento ha sido del 78 % .

Análisis:

calculado para C₁₀H₄Cs₂ : C, 30, 78 ; H, 1,02

encontrado : C, 28,96 ; H, 1,43 .

El Cs₂p-DEB es, dentro de este serie de derivados dialcalinos del H₂p-DEB, el compuesto en que el dianión (p-DEB)²⁻ está menos polarizado. Su tendencia a la hidrólisis es también, en consecuencia, la mayor dentro de la serie.

B. Estudio del espectro infrarrojo de los compuestos
 $M_2(p\text{-DEB})$

En las figs. 17 y 18 pueden observarse los espectros IR de los compuestos $M_2(p\text{-DEB})$, ($M=\text{Li, Na, K, Rb, Cs}$).

El estudio comparativo de estos espectros IR, respecto al del hidrocarburo , $H_2p\text{-DEB}$, pone de manifiesto, en primer lugar, la desaparición de todas las bandas que implican modos de vibración asociados al grupo $\equiv\text{C-H}$. En algunos casos , debido a una pequeña hidrólisis parcial, no puede hablarse de desaparición sino de disminución notable de la intensidad de las bandas correspondientes a dichos modos. La presencia de estas bandas va unida a la de la vibración de tensión O-H del ion hidróxido , formado simultáneamente en la hidrólisis.

Se observa también la permanencia, sin variaciones notables de frecuencia, de las vibraciones correspondientes al anillo aromático

a) Región de $2.150\text{-}1950\text{ cm}^{-1}$

En la Tabla 5 se recogen las frecuencias correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ y se comparan con datos existentes en la bibliografía para compuestos análogos.

El análisis del espectro en la región de 2.150 a 1.950 cm^{-1} pone de manifiesto la ausencia de la ban-

da de absorción a 2.099 cm^{-1} correspondiente a la tensión $\text{-C}\equiv\text{C-}$ (a_g) del $\text{H}_2\text{p-DEB}$ así como la presencia de bandas de absorción a frecuencias menores. Para los derivados de litio y sodio se observa una única banda de absorción en esta región, mientras que los restantes derivados alcalinos presentan dos bandas a frecuencias próximas. Estas dos bandas de absorción pueden atribuirse a las dos vibraciones de tensión $\text{-C}\equiv\text{C-}$ (a_g) y (b_{1u}) del grupo $(\text{p-DEB})^{2-}$. Aunque el modo a_g en el grupo D_{2h} sería inactivo en el IR si se tratara del ion $(\text{p-DEB})^{2-}$ aislado, es sabido que en los sólidos las reglas de selección vienen impuestas por la simetría de posición que, a su vez, está determinada por la estructura cristalina de la sustancia. Por este motivo es frecuente que aparezcan en el IR bandas que sólo serían activas en el Raman en iones o moléculas libres o que se desdoblen bandas correspondientes a especies degeneradas.

En los derivados alcalinos de los hidrocarburos $\text{R-C}\equiv\text{CH}$ existe un único modo de vibración debido a la tensión $\text{-C}\equiv\text{C-}$. En el caso de los derivados dialcalinos del $\text{H}_2\text{o-DEB}$, que pertenece al grupo C_{2v} , los dos modos de tensión $\text{-C}\equiv\text{C-}$, que pertenecen a las especies A_1, B_2 son activos al IR. El hecho de que no se haya observado la aparición de dos bandas puede ser debido a que sus energías sean muy próximas.

Al considerar las frecuencias correspondientes a las vibraciones de tensión del enlace triple en las sales dialcalinas del $\text{H}_2\text{p-DEB}$ se observa un desplazamiento hacia frecuencias menores con el aumento en el número -

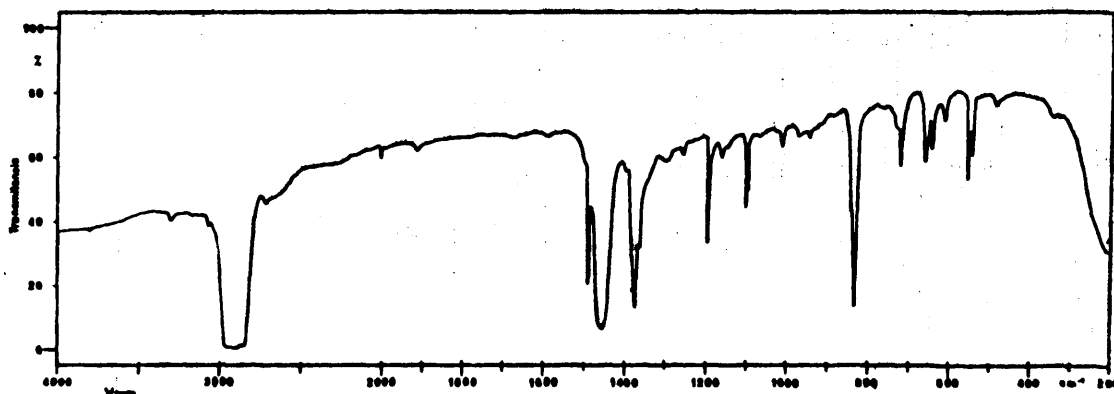


Fig. 13 a) Espectro IR de Li₂p-DEB

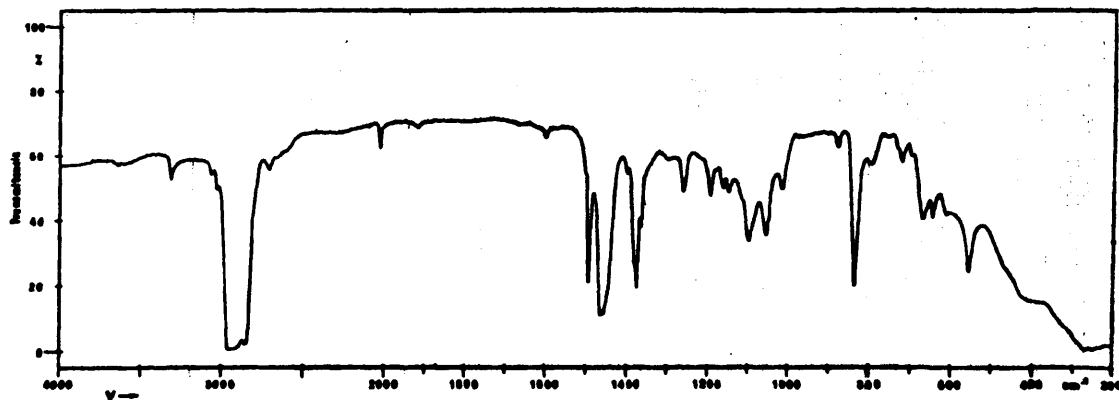


Fig. 13 b) Espectro IR de Na₂p-DEB

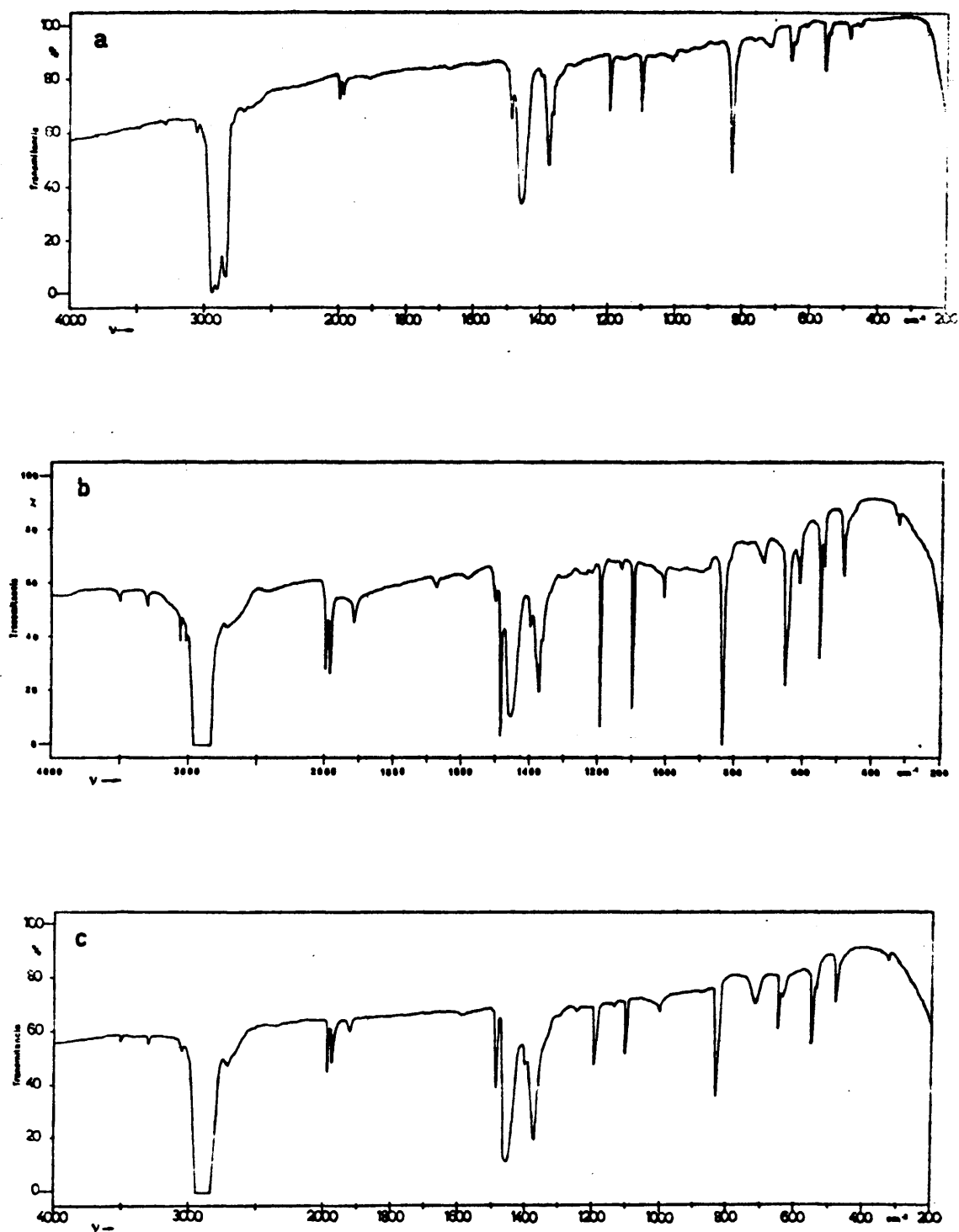


Fig. 16 .- Espectros infrarrojos a) $\text{K}_2\text{p-DEB}$,
b) $\text{Rb}_2\text{p-DEB}$, c) $\text{Cs}_2\text{p-DEB}$

atómico del elemento metálico. Este desplazamiento del litio al cesio está relacionado con la variación en la fuerza del enlace $-C\equiv C-$, es decir, con la variación de la participación iónica en el enlace $M-C$, que será máxima para el cesio y mínima para el litio. Para interpretar esta variación debemos considerar que en el ion libre, dado que el átomo de C no tiene una electronegatividad elevada, el par electrónico del carbanión dará lugar a una polarización de los enlaces σ y π , con el consiguiente debilitamiento del enlace $-C\equiv C-$. Esta polarización será, como se indica en la fig. 19

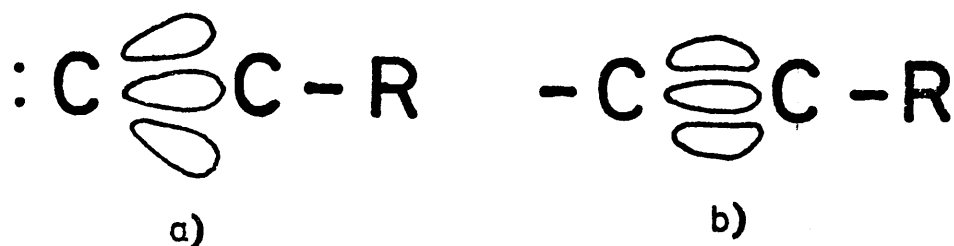


Fig. 19 .- Estructura de $R-C\equiv C^-$; a) libre ,
b) enlazado

tanto mayor cuanto más localizado esté el par de electrones sobre el átomo de C, es decir, cuanto más iónico sea el enlace. Las frecuencias que presenta el derivado de Cs serán las más próximas a las del dianión no perturbado. Aunque se observa que, para todos los derivados dialcalinos M_2P-DEB , las frecuencias de las vibraciones $-C\equiv C-$ son menores de 2100 cm^{-1} , no se pueden sacar conclusiones

Tabla 5.- Frecuencias de tensión $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ (cm^{-1}) de los derivados alcalinos de diferentes hidrocarburos acetilénicos.

	M_2 (p-DEB)	I/I(837 cm^{-1})	M_2 (o-DEB)	$\text{MC}\equiv\text{CPh}$	$\text{MC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{MC}\equiv\text{CH}$
Li	2020	87	2032	2035	2052	1876
Na	2010	22	2012	2009	2032	1865
K	2004, 1988	76	1998	1999	2020	1856
Rb	2000, 5 1986	33	1996	1991	2019	1850
Cs	1994, 1977	42	1992	1987	2011	1840
			(37)	(129,36)	(129,36)	(129,36)

deducidas de variaciones cuantitativas respecto a él ya que como se ha indicado en el estudio vibracional del hidrocarburo, tiene lugar acoplamiento vibracional entre los modos de tensión $\nu (\equiv\text{C-H})$ y $\nu (\text{C}\equiv\text{C})$ que corresponden a las mismas especies de simetría.

La asignación de las dos bandas que presentan los derivados de K, Rb y Cs a los modos de tensión $\nu (\text{C}\equiv\text{C})$ si métrica y asimétrica (a_g , b_{1u}) se ha hecho teniendo en cuenta la variación lineal, encontrada para diferentes alquiluros alcalinos (132) entre $\nu (\text{C}\equiv\text{C})$ y la electro-negatividad del átomo metálico:

$$\nu (\text{C}\equiv\text{C}) = A X_M + B \text{ cm}^{-1}$$

En la fig. 20 se representa $\nu (\text{C}\equiv\text{C})$ frente a X_M para los derivados alcalinos $\text{PhC}\equiv\text{CM}$, $M_2(\text{o-DEB})$, $M_2(\text{p-DEB})$. Para los primeros se verifican las relaciones lineales

$$\begin{aligned} \nu (\text{C}\equiv\text{C}) &= 159 X_M + 1875 \text{ cm}^{-1} && \text{para los PhC}\equiv\text{CM} \\ \nu (\text{C}\equiv\text{C}) &= 150 X_M + 1950 \text{ cm}^{-1} && \text{para los } M_2(\text{o-DEB}) \end{aligned}$$

De la representación análoga para los derivados $M_2(\text{p-DEB})$ se deduce que solamente existe una relación lineal entre $\nu (\text{C}\equiv\text{C})$ y X_M :

$$\nu (\text{C}\equiv\text{C}) = 91 X_M + 1948 \text{ cm}^{-1}$$

al asignar el modo b_{1u} a la banda de absorción de mayor frecuencia. Se observa que la variación con X_M de la frecuencia correspondiente a la tensión simétrica, observada

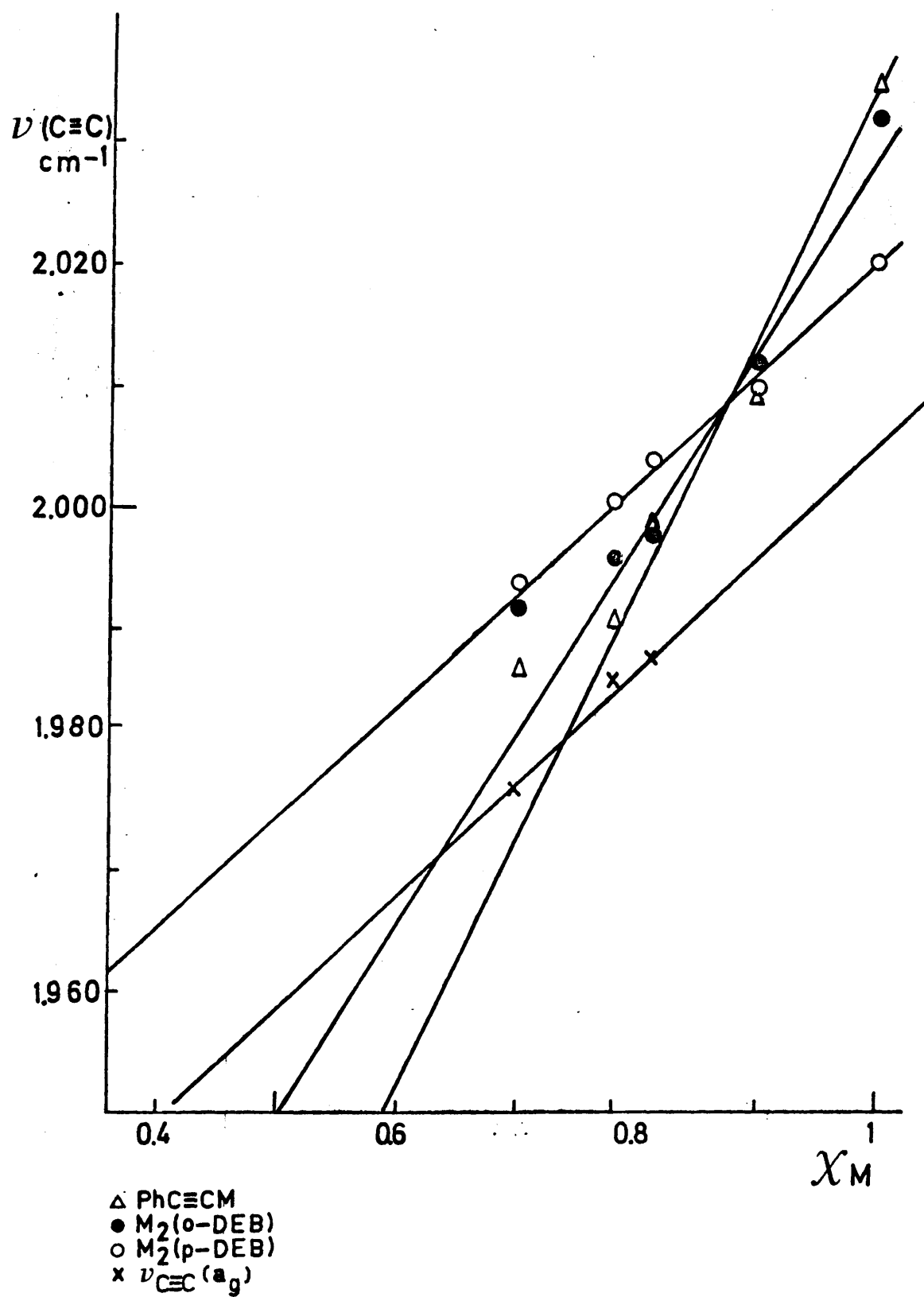


Fig. 20 .- Representación gráfica de $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ frente a χ_M para los derivados alcalinos de varios hidrocarburos acetilénicos

en los derivados de K, Rb y Cs, es también lineal y presenta la misma pendiente. Probablemente las frecuencias Raman correspondientes a la tensión simétrica $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, (a_g), en los derivados de Li y Na caerían sobre esta segunda recta.

Según se ha indicado anteriormente la causa de la actividad en el IR de la tensión $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ simétrica puede tener su origen en una modificación de las reglas de selección, respecto a las del ión $(\text{p-DEB})^{2-}$ aislado, debido a la simetría de posición, determinada por la estructura cristalina.

Los únicos datos sobre las estructuras cristalinas de alquíniluros alcalinos son los aportados por Weiss y Plass (41) para $\text{MC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R}=\text{H}$, CH_3 ; $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) determinados por difracción de rayos X por el método del polvo cristalino. Dichos autores establecen que los acetiluros y propiniluros de sodio y de potasio son tetragonales, con estructura laminar, de manera que cada lámina presenta los átomos de H o los grupos metilo hacia fuera. Cada uno de los iones metálicos del interior de la lámina está unido a un grupo $-\text{C}\equiv\text{C}-$ a la vez que rodeado de otros cuatro antiparalelamente.

En la fig. 21 se encuentra representada la disposición de los iones $(\text{p-DEB})^{2-}$ y M^+ . Cada ion metálico a la vez que unido a un grupo acetiluro, está rodeado de otros cuatro, de los cuales sólo se ven dos en la figura. Los otros dos, paralelos a los anteriores estarían por encima y por debajo del plano representado. Puede observarse que el tamaño de los iones K^+ , Rb^+ y Cs^+ es más adecuado para alojarse en los huecos existentes entre los iones $(\text{p-DEB})^{2-}$ que los iones

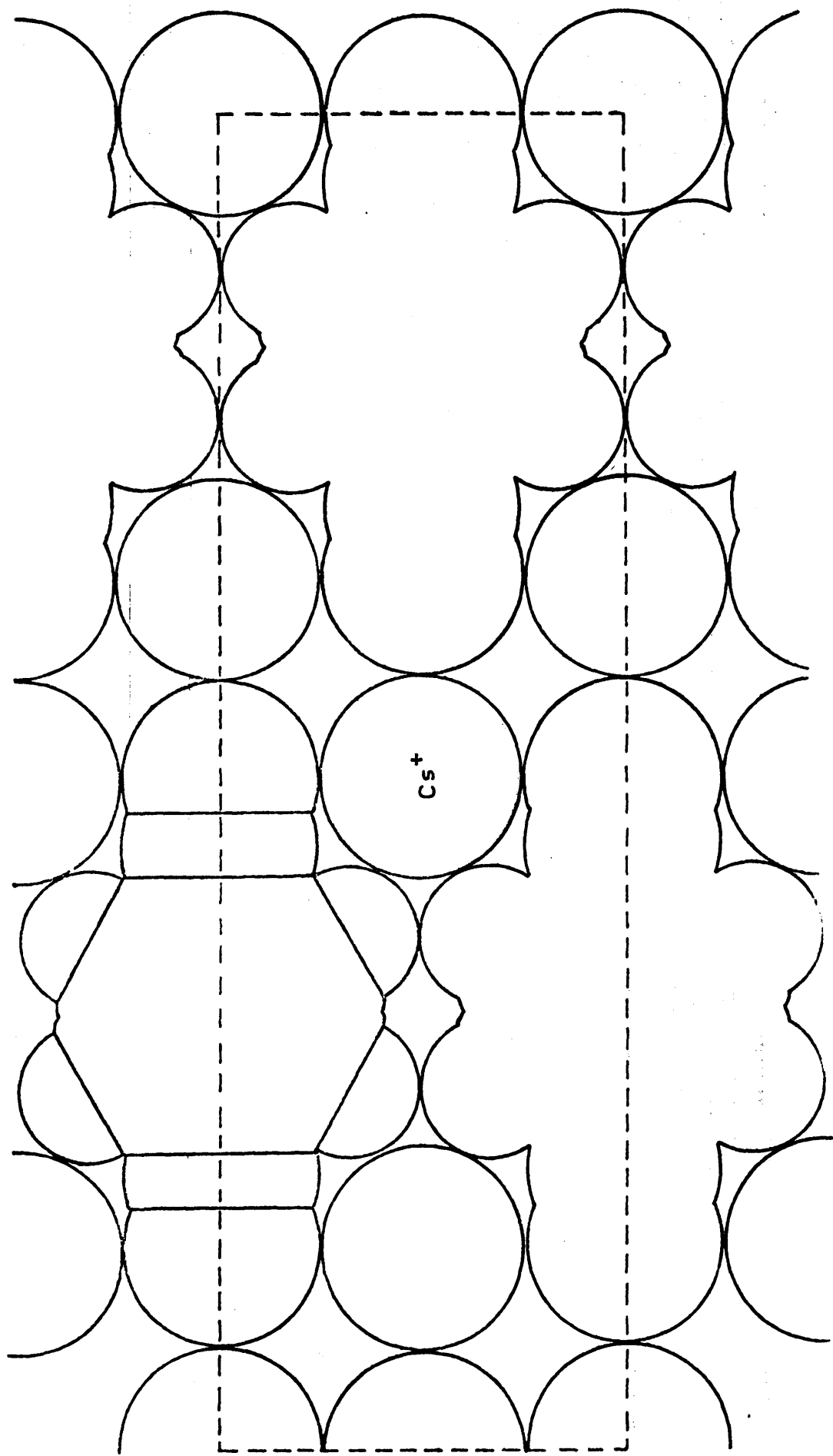


Fig. 21 .- Plano de la posible estructura de $M_2p\text{-DEB}$
 ($M = K, Rb \text{ y } Cs$)

Na^+ y Li^+ , demasiado pequeños para este hueco . Una disposición de este tipo daría lugar a una estructura ortorrómbica tridimensional, dado que en este caso se trata de un dianión. El aspecto de polvo microcristalino que presentan estas sustancias frente al aspecto laminar de los $\text{MC}\equiv\text{CR}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$; $\text{R}=\text{H}, \text{Me}$) puede estar relacionado con esta posible estructura tridimensional. Las características análogas del espectro IR de los derivados de K, Rb y Cs en la zona 2150 a 1950 cm^{-1} puede relacionarse con la posibilidad de una estructura cristalina de este tipo en todos ellos.

Para el derivado de Li puede pensarse en una estructura análoga a la de los alquil-litio. Como es sabido, el MeLi forma tetrameros (133) en los que los átomos de Li están dispuestos tetraédricamente y los grupos metilo en posiciones perpendiculares a los centros de las caras del tetraedro de los átomos de Li, de manera que cada átomo de C está unido a tres átomos del metal. Una estructura de este tipo sería mucho más abierta, debido a los ángulos tetraédricos que formarían entre sí los aniones $(\text{p-DEB})^{2-}$ y cada átomo de Li estaría rodeado por tres átomos de C a la misma distancia. Este estado coordinativamente insaturado, - junto con el mayor carácter polarizante del Li justifica su tendencia a la formación de solvatos con especies dadoras.

Para el derivado de sodio, una disposición de los aniones $(\text{p-DEB})^{2-}$ análoga a la de los derivados de K, Rb y Cs alternadas paralelas y perpendiculares al plano representado en la figura 20 permitiría la existencia de huecos de tamaño más adecuado al del catión Na^+ .

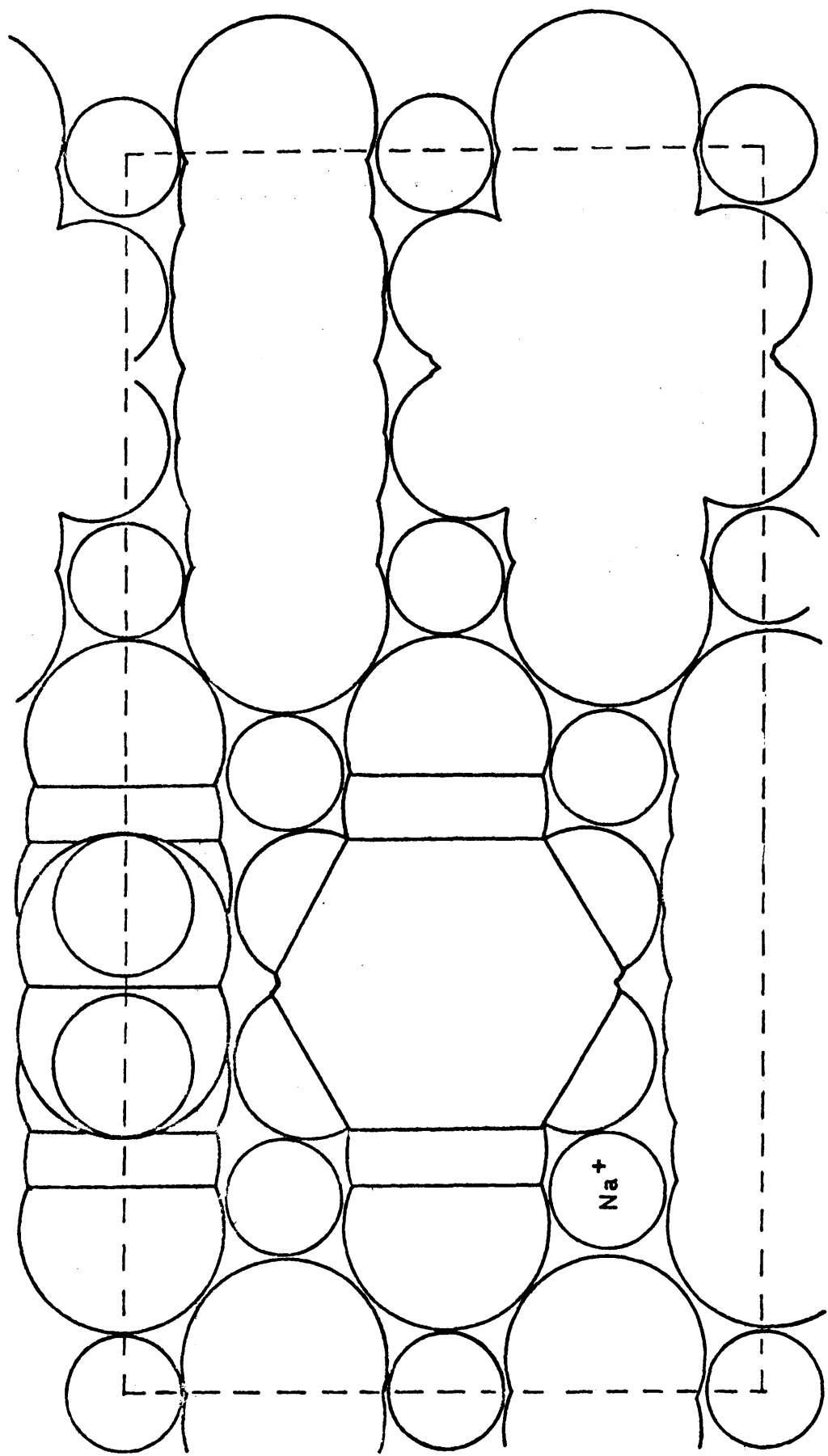


Fig. 22 .- Plano de la posible estructura de $\text{Na}_2\text{p-DE1}$

b) Región de 600 a 500 cm^{-1}

En esta región se encuentran las bandas de absorción que corresponden a los dos modos de vibración que implican las deformaciones del grupo $-\text{C}\equiv\text{C}-$ en y fuera del plano.

Se observa en todos los derivados alcalinos, como puede verse en los datos de la tabla 6, un desplazamiento de ambas vibraciones hacia frecuencias mayores. La intensidad integrada de dichas bandas, relativa a la de la banda que se encuentra a 834 cm^{-1} , es prácticamente constante en todos los derivados alcalinos y del orden de la mitad del valor de la misma magnitud para el hidrocarburo.

C.- Descomposición térmica de $\text{M}_2(\text{p-DEB})$, ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$)

Se han sometido a varios tratamientos térmicos en vacío los derivados alcalinos $\text{M}_2(\text{p-DEB})$, ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) con objeto de estudiar su estabilidad térmica y los posibles mecanismos de descomposición. Los residuos de los tratamientos a temperatura superior a 350°C se han investigado por difracción de rayos X por el método del polvo cristalino

$\text{Na}_2(\text{p-DEB})$

El tratamiento térmico de la muestra a 250°C , en vacío dinámico dio como resultado un oscurecimiento de la misma, si bien el espectro IR indica que todavía sigue

Tabla 6.- Frecuencias de deformación del grupo alquinilo en los derivados alcalinos del (p-DEB)²⁻, comparadas con las correspondientes de H₂p-DEB y D₂p-DEB

compuesto	frecuencia (cm ⁻¹)
H ₂ p-DEB	547 , 525
D ₂ p-DEB	549 , 525
Li ₂ p-DEB	555 , 548
Na ₂ p-DEB	558 , 545
K ₂ p-DEB	558 , 545
Rb ₂ p-DEB	556 , 546
Cs ₂ p-DEB	557 , 546

existiendo el producto inicial a esta temperatura . No han podido identificarse otros productos orgánicos.

El tratamiento en vacío dinámico a 500°C durante 24 horas transforma totalmente la muestra en un producto negro con formación de espejo de sodio metálico en la parte fría del tubo.

El sólido negro no reacciona vivamente con el oxigeno del aire, como ocurre con el residuo de la correspondiente muestra de potasio tratada del mismo modo. Se comprueba que este sólido negro contiene sodio, pues al añadirlo sobre agua y calentar a ebullición, da reacción básica. El análisis elemental de C,H, permite asignar a este producto la fórmula empírica $\text{Na}_2\text{C}_{30}\text{H}_{15}$, mientras que el producto inicial tendría la fórmula empírica $\text{Na}_6\text{C}_{30}\text{H}_{12}$, referida al mismo número de átomos de carbono. El aumento en el contenido en H del producto final parece indicar una ligera hidrólisis en el derivado alcalino , lo cual, como puede ponerse de manifiesto en su espectro IR, es muy difícil de evitar en la manipulación de la sustancia.

En la Tabla 7 se dan los espaciados del diagrama de difracción de rayos X por el método del polvo cristalino, con la estimación de la intensidad de cada línea y la asignación de las que claramente pueden atribuirse a impurezas presentes. Dado que el producto inicial podía estar algo hidrolizado, originando NaOH y que el hidróxido se transforma en Na_2O a 480°C ambos productos pueden encontrarse en el residuo. También podría contener algo de Na adsorbido. Dicho residuo negro se pensó al princi-

Tabla 7 .- Espaciados de difracción de rayos X del producto obtenido por descomposición térmica a 500°C, en vacío dinámico, de Na₂P-DEB

Espaciados d(hkl) (Å)	I.obs.	Asignación	Indices	Espaciado e intensidad teóricos (Å)
3,45	8	C ₁₂₀ Na	0021	3,50
3,24	8	Na ₂ O		3,19 ; 40
3,24	8	C ₁₂₀ Na	0023	3,20
2,98	80	C ₁₂₀ Na	0024	3,07
2,60	60	C ₁₂₀ Na	0028	2,63
2,56	60	C ₁₂₀ Na	0029	2,54
2,37	100	C ₁₂₀ Na	0031	2,37
2,37	100	NaOH		2,35 ; 100
2,27	40	C ₁₂₀ Na	0032	2,30
2,19	90	C ₁₂₀ Na	0034	2,16
2,04	20	C ₁₂₀ Na	0036	2,05
1,95	40	C ₁₂₀ Na	0038	1,94
1,95	40	Na ₂ O		1,95 ; 100
1,89	40	C ₁₂₀ Na	0039	1,89
1,71	10	C ₁₂₀ Na	0043	1,71
1,71	10	NaOH		1,70 ; 30
1,69	10	C ₁₂₀ Na	0044	1,67
1,59	5	C ₁₂₀ Na	0046	1,60

pio que podía ser carbón amorfo o grafito, pero el diagrama de difracción de rayos X indica que se trata de un producto cristalino que no es grafito. Por otra parte, de las líneas de difracción que aparecen pueden asignarse sólo muy pocas a NaOH o Na_2O (134). Lo más probable es que se trate de un compuesto laminar de grafito y sodio de los cuales hay varios descritos en la bibliografía (135-137). Los espaciados e intensidades relativas del compuesto NaC_{64} , descrito por Asher, no coinciden con suficiente aproximación con las encontradas en el diagrama de este producto. Parece más bien que dicho producto corresponde a la composición NaC_{120} , con un espaciado basal $d(001)$ de 73,62 Å del cual pueden ser distintos órdenes de difracción (00l) varias de las líneas presentes en el producto. Puesto que se trataría de un compuesto laminar, es posible que se favorezca un empaquetamiento paralelo de las láminas al llenar el capilar con lo que podrían resultar favorecidas las reflexiones (00l) frente a las (hk0).

$\text{K}_2(\text{p-DEB})$

Este producto ha sido sometido a distintos tratamientos térmicos:

1) Calentamiento en vacío estático a 270°C durante 7 horas

El producto resultante, de color marrón oscuro, daba todavía el espectro IR característico de la sal sin que aparecieran bandas características de otros productos.

2) Calentamiento en vacío estático a 500°C durante 5 horas

Se obtiene un producto de color negro, que se pone incandescente en contacto con el aire.

3) Calentamiento en vacío dinámico a 500°C durante 5 horas

Se obtuvo un producto negro de aspecto esponjoso, que se pone incandescente en contacto con el aire. Apareció espejo de potasio en la parte fría de la pared del recipiente. El análisis elemental de C,H, permite asignar a este producto la composición global $K_5C_{30}H_{15}$, mientras que el obtenido mediante el tratamiento 2) tenía prácticamente la misma composición que la sal potásica original ($K_6C_{30}H_{12}$, referida al mismo número de átomos de C).

4) Tratamiento en vacío dinámico a partir de 270°C, elevando la temperatura a intervalos de 20°C y manteniéndola durante media hora.

Este tratamiento ha permitido averiguar a qué temperatura tiene lugar el desprendimiento de metal, la cual resultó ser 380°C. El producto final era también negro y se ponía incandescente al aire.

Se han obtenido diagramas de difracción de rayos X por el método del polvo, de los productos de los tratamientos 2), 3) y 4). En las Tablas 8 y 9 se dan los espaciados de las muestras tratadas a 500°C y 380°C, respectivamente. Los diagramas de las dos muestras tratadas a 500°C en vacío estático o dinámico, son idénticos.

Lo mismo que la muestra correspondiente de Na, la muestra inicial podía estar algo hidrolizada por lo que resulta mayor el contenido en H y por ello el producto final puede contener KOH como impureza. Otras impurezas posibles son KH, que según datos de la bibliografía (138), se for-

Tabla 8..- Espaciados de difracción de rayos X del producto obtenido por descomposición térmica a 500°C, en vacío estático o dinámico, de K₂p-DEB.

Espaciados d(hkl) (Å)	I _{obs.}	Asignación	Indices	Espaciado e intensi- dad teóri- cos (Å)
6,96	40	C ₃₀ K	006	6,95
4,04	5	C ₃₀ K	0010	4,17
3,51	10	C ₃₀ K	0012	3,48
3,32	5	KH	111	3,30, 100
3,15	5	C ₃₀ K	0013	3,11
3,04	50	C ₃₀ K	0014	2,97
2,92	50	KOH		2,93, 67
2,81	100	KH	200	2,86, 80
2,77	100	C ₃₀ K	0015	2,78
2,69	60	KOH		2,69, 100
2,63	10	C ₃₀ K	0016	2,66
2,35	40	C ₃₀ K	0017	2,43
2,27	10	C ₃₀ K	0018	2,31
2,19	50	C ₃₀ K	0019	2,19
2,08	10	C ₃₀ K	0020	2,08
1,98	10	C ₃₀ K	0021	1,98
1,98	10	KOH		1,98, 83
1,86	10	C ₃₀ K	0022	1,89
1,78	10	C ₃₀ K	0023	1,81
1,71	10	C ₃₀ K	0024	1,71
1,71	10	KH	311	1,72, 80

ma por reacción de hidrógeno con los compuestos laminares de potasio con grafito. En el diagrama de difracción de los productos obtenidos por tratamiento a 500°C se aprecian claramente las líneas más fuertes de los diagramas de difracción de rayos X de KH y KOH (134).

Como las líneas de difracción restantes no corresponden al grafito y los productos se inflaman al aire, se pensó inmediatamente que se trataba de alguno de los productos laminares que forma el potasio con el grafito. Consultada la bibliografía (139,140), se vio que tampoco correspondían las líneas de difracción de nuestro diagrama a las fases KC_8 , KC_{24} , KC_{36} y KC_{48} , descritas por Rüdorff y Schulze (140). Según estos autores las fases o mezclas de fases que contienen más de un átomo de K por cada 30 átomos de C, se ponen incandescentes al aire. Por tanto, es muy probable que se trate de una nueva fase de la serie potasio-grafito, probablemente de composición intermedia entre KC_{24} y KC_{36} . Puesto que las estructuras de KC_{24} y KC_{36} constan de capas alternadas de carbono y potasio (140) se ha supuesto una estructura intermedia como la que se muestra en la fig. 23 o, a la que corresponde un espaciado $d(001)$ de $41,70 \text{ \AA}$. Supuesta esta estructura, prácticamente todas las líneas del diagrama del producto obtenido por calentamiento de $\text{K}_2\text{p-DEB}$ a 500°C son espaciados de la serie $d(00l)$, algunas de las cuales coinciden también con líneas de difracción del KC_{36} no correspondientes a los planos basales.

Los espaciados del diagrama de difracción de rayos X del producto de tratamiento de $\text{K}_2\text{p-DEB}$ a 380°C

en vacío dinámico se dan en la Tabla 9. El diagrama es totalmente diferente al del producto resultante del calentamiento a 500°C y más bien se parece al que da $\text{Na}_2\text{p-DEB}$ calentado a 500°C (Tabla 7). Asimismo se observan en él líneas que corresponden a KH y KOH , que es lógico que se encuentren también en este caso como impurezas.

Si esto es así, se trataría de una fase potasio-grafito no descrita en la bibliografía, que podría tener la estructura que se muestra en el esquema de la fig. 24.

De todos estos tratamientos térmicos no se ha recogido ningún producto orgánico en la trampa de N_2 líquido colocada en la línea de vacío inmediatamente detrás del tubo calentado. Esto hace suponer que no hay ningún intermedio orgánico en la descomposición de los derivados alcalinos de $\text{H}_2\text{p-DEB}$, sino que se produce directamente carbón. Posiblemente la grafitización de este carbón la formación de los compuestos laminares de los metales alcalinos con el grafito se verifican hacia 380°C , cuando empieza a desprenderse el metal. El hidrógeno sobrante puede quedar, en parte, como hidruro o hidróxido del metal alcalino (en el caso del derivado de potasio) y el resto absorbido sobre el compuesto formado o sobre el carbón amorfo que probablemente forma también parte de la mezcla. No se excluye que éste carbón amorfo, como los carbones naturales, contenga el hidrogeno unido químicamente.

No es extraño que se forme fácilmente grafito y que el metal alcalino quede situado entre sus láminas si las estructuras cristalinas de estas sales son del tipo de las propuestas en las figs. 21 y 22.

Tabla 9 .- Espaciados de difracción de rayos X del producto obtenido por descomposición térmica a 360°C en vacío dinámico, de K₂p-DEB

Espaciados d(hkl) (Å)	I.obs.	Asignación	Indices	Espaciado e intensidad teóricos (Å)
3,28	50	KH	111	3,30 ; 100
2,98	50	C ₁₂₀ K	0024	2,96
2,98	50	KOH		2,93 ; 67
2,84	100	KH	200	2,86
2,67	20	KOH		2,69 ; 100
2,53	10	C ₁₂₀ K	0028	2,54
2,43	50	C ₁₂₀ K	0029	2,45
2,17	10	C ₁₂₀ K	0033	2,15
2,00	10	KOH		1,96 ; 83
2,00	10	C ₁₂₀ K	0035	2,03
1,88	10	C ₁₂₀ K	0038	1,87

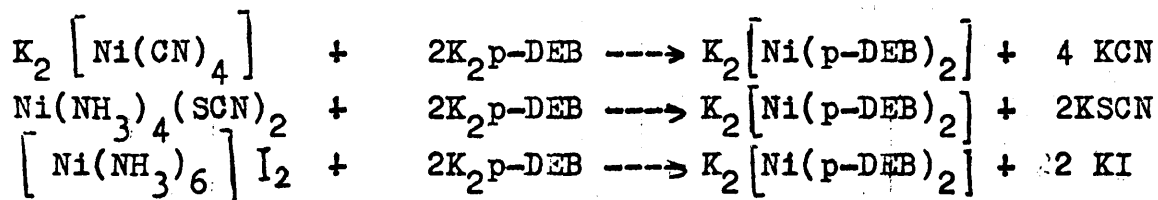
4.- PREPARACION Y ESTUDIO DE DERIVADOS DE Ni(II) y Pd(II) DEL FENILACETILENO Y p-DIETINILBENCENO

Dentro de los derivados de estos metales vamos a referirnos, en primer lugar, a la síntesis de los diferentes tipos de compuestos, para estudiar más adelante conjuntamente algunas de sus propiedades, como la estabilidad térmica, la reactividad química y los datos de espectroscopía IR.

A.- Síntesis y propiedades de derivados de Ni(II) y Pd(II) del H_2p -DEB

1) $K_2[Ni(p-DEB)_2]$

Para la síntesis de derivados de Ni(II) se han llevado a cabo las siguientes reacciones:



Sobre una disolución de 2,02 g (10mmol) de K_2p-DEB en 150 ml de NH_3 líquido contenida en un recipiente provisto de placa filtrante G-3, se añade una disolución filtrada de la cantidad correspondiente a 5mmol de los complejos $K_2[Ni(CN)_4]$, $[Ni(NH_3)_4(SCN)_2]$ ó $[Ni(NH_3)_6]I_2$. Instantáneamente se observa la formación de un sólido amarillo de aspecto cristalino. Después de mantener la mezcla

de reacción varias horas a la temperatura de unos -70°C , se filtra el sólido amarillo. Se lava varias veces con NH_3 líquido, condensado por retroceso, hasta que el filtrado pierda la coloración amarilla y esté libre de CN^- , SCN^- ó I^- respectivamente. Por último se evacua al alto vacío y temperatura ambiente. El producto, al eliminar el NH_3 , tiende a ser pirofórico y tiene una estabilidad térmica muy pequeña, como lo pone de manifiesto el rápido oscurecimiento de la parte de sustancia que queda pegada a las paredes del recipiente en la parte que queda fuera de la mezcla frigorífica. Por este motivo el producto final se evacua sólo algunos minutos. El rendimiento de la reacción es del 85 %

La sustancia obtenida es insoluble en los disolventes no protoactivos; con agua, aunque la sustancia es insoluble en ella, da lugar rápidamente a un proceso de hidrólisis; con ácidos diluidos tiene lugar una fuerte interacción, en algunos casos de carácter violento. El sólido - cristalino retiene cantidades variables de amoníaco. Como se ha indicado, su estabilidad térmica es baja, ya que a temperaturas superiores a -20°C toma a los pocos minutos coloración parda con oscurecimiento progresivo.

Análisis :

calculado para $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{p-DEB})_2] \cdot 3,87 \text{ NH}_3$:

C, 53,26; H, 4,38; N, 12,02; Ni, 13,02; K, 17,30

encontrado : C, 52,68; H, 3,62; N, 12,85; Ni, 12,81; K, 17,63

En la fig. 25 se reproduce el espectro IR de la sustancia.

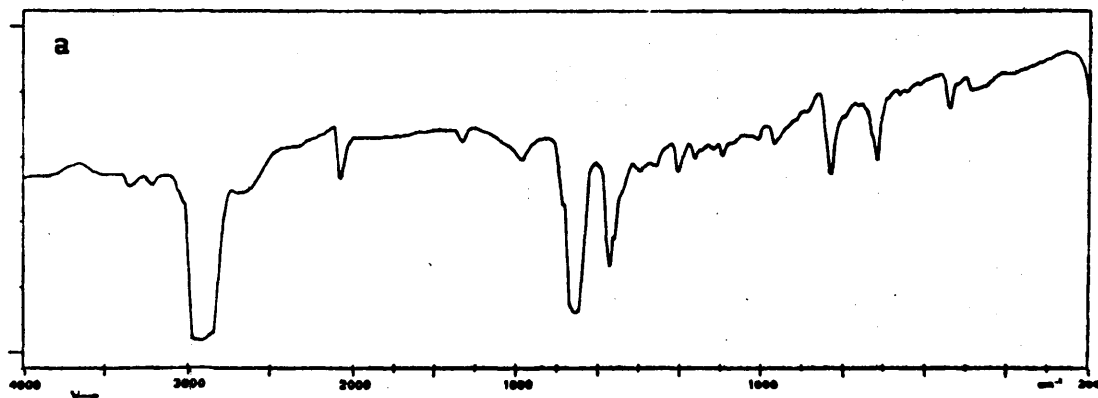


Fig. 25 a) Espectro IR de $K_2 Ni(p-DEB)_2$

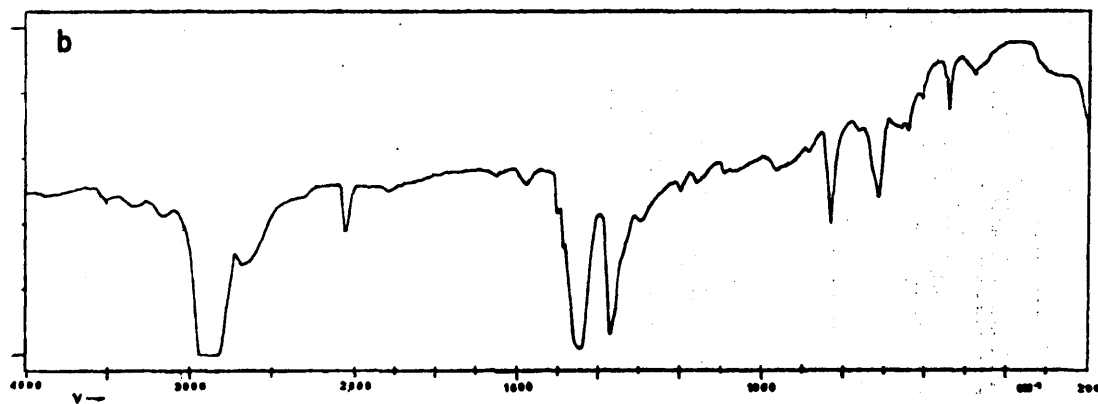


Fig. 25 b) Espectro IR de $K_2 Pd(p-DEB)_2$

ii) $K_2[Pd(p-DEB)_2]$

Para la síntesis de derivados de Pd(II) se han utilizado como productos de partida $[Pd(CN)_2en]$ y $Pd(CN)_2$. La reacción con K_2p-DEB transcurre según el esquema :



Sobre una disolución de 1,76 g (36,8 mmol) de $KC\equiv CH$, obtenido en el medio de reacción, se añade una disolución de 2,3 g (18,4 mmol) de H_2p-DEB . Sobre la disolución del K_2p-DEB formada se añade una disolución filtrada de la cantidad correspondiente a 4,6 mmol de $Pd(CN)_2$ o $[Pd(CN)_2en]$. La mezcla de reacción, después de unos minutos de agitación intermitente, se mantiene a temperatura inferior a la de ebullición del NH_3 , hasta que se observa la formación de un sólido de color ocre claro y aspecto laminar. El sólido formado se lava varias veces por retroceso con 50 ml de NH_3 , hasta comprobar la ausencia de CN^- en el líquido de filtrado y se evacua al alto vacío.

El rendimiento de la reacción es del 75 % .

La sustancia obtenida es insoluble en éter , THF , piridina , DMSO , acetona y Cl_4C . El agua y los ácidos diluidos originan un proceso de hidrólisis y con ácidos de mayor concentración se observa la carbonización de la sustancia. Bajo N_2 seco se conserva sin alteración durante unas horas a temperatura ambiente. En capilar cerrado se observa que a la temperatura de $110^\circ C$ la destrucción del complejo es total sin que haya tenido lugar la fusión.

La cantidad de NH_3 que contiene el complejo de Pd es variable y depende del tiempo y de las condiciones de la evacuación.

Análisis :

calculado para $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{p-DEB})_2] \cdot 3 \text{NH}_3$:

C, 48,59;H, 3,53;N, 8,73;Pd, 21,98;K, 16,16

encontrado: C, 48,87;H, 3,18;N, 8,23;Pd, 21,58;K, 15,89

En la fig. 25 se reproduce el espectro infrarrojo de la sustancia. Las principales frecuencias de vibración características se dan en la Tabla 10.

B.- Preparación de alquinil-complejos de Ni(II) y Pd(II)
del p-dietinilbenceno y fenilacetileno con ligandos
trifenilfosfina

Dada la pequeña estabilidad térmica de los derivados de Ni(II) y Pd(II) del p-dietinilbenceno, descritos en el apartado anterior, se pensó en la posibilidad de estabilizar estos alquinil-complejos con la presencia de ligandos de carácter aceptor π de tipo neutro. Se ha elegido para ello la trifenilfosfina. Para la síntesis de estos de

rivados del (p-DEB)²⁻ con ligandos Ph₃P se han seguido los métodos descritos por Chatt y col. (59) y Calvin y Coates (65). Algunas de estas reacciones se han realizado paralelamente con H₂p-DEB y PhC≡CH.

i) Reacciones de los compuestos (Ph₃P)₂NiX₂ , (X=Cl, I, SCN)
con M₂p-DEB (M=Na, K)

El método descrito por Chatt y col. (59) se ha aplicado a la síntesis del p-DEB²⁻, con la particularidad de que como complejos de níquel de partida se han utilizado los iodo- y tiocianato-derivados, además del cloro-derivados utilizado por dichos investigadores.

A una suspensión de 10 mmol de M₂p-DEB, (M=Na, K) en NH₃/éter 3:1, contenida en un recipiente provisto de placa filtrante G-3, se añade, en suspensión etérea 1 mmol de [(Ph₃P)₂NiX₂], (X=Cl, I, SCN). Al contacto del complejo de Ni con la suspensión de sal alcalina se produce un sólido amarillo. Se agita intermitentemente durante 5 hr y, después de mantener la mezcla de reacción a temperatura inferior a la de ebullición del NH₃ durante doce horas, se filtra el sólido formado y se lava por retroceso varias veces con NH₃ líquido hasta que el líquido de lavado no contenga ninguno de los productos iniciales de la reacción.

El sólido amarillo obtenido se evacua al alto vacío a temperatura de -20°C, ya que se observa que a temperaturas superiores toma color pardo.

La baja estabilidad térmica, la tendencia a la hidrólisis, el carácter pirofórico cuando está libre de NH_3 , la insolubilidad en distintos disolventes y los datos de análisis de C, H, Ni y K, indican que se trata del complejo $\text{K}_2 [\text{Ni}(\text{p-DEB})_2]$ ya descrito anteriormente. El estudio del espectro IR confirma también la identidad del compuesto y pone de manifiesto la ausencia de bandas de absorción características de la trifenilfosfina. Del filtrado se ha aislado la cantidad de PPh_3 correspondiente a la cantidad de complejo inicial de níquel empleado en la reacción. El rendimiento ha sido del 80 % respecto al complejo de partida.

En un intento de poder interpretar este resultado inesperado se ha llevado a cabo un estudio de las condiciones de reacción y posibles interacciones con el medio de reacción, así como de las solubilidades relativas de las sustancias de partida y de los productos intermedios de la reacción.

Del estudio realizado sobre las condiciones de reacción, descritas en la bibliografía, por los mismos autores para la síntesis de derivados de Ni(II) (59) y Pt(II) (5), hay que destacar el hecho, no justificado por dichos autores, de la utilización en la síntesis de los complejos de Ni de una mezcla $\text{NH}_3/\text{éter}$ como medio de reacción, mientras que para el correspondiente complejo de Pt la reacción se lleva a cabo en NH_3 líquido, aunque posteriormente el producto de la reacción se extraiga con éter.

La justificación de que se utilice una mezcla $\text{NH}_3/\text{éter}$ en el caso de Ni debe estar en la influencia del

segundo disolvente sobre el complejo de partida o sobre los productos intermedios de la reacción.

Se ha estudiado, en primer lugar, la posible influencia sobre el complejo de partida. Respecto a la solubilidad en éter, no existe diferencia apreciable entre los dos productos de partida utilizados, ya que ambos son insolubles en él. Se destaca, sin embargo, una diferencia notable : la distinta afinidad de Ni y Pt hacia el P , como átomo dador, ya que, según la clasificación de Ahrlund (48), el Pt pertenece a la clase b , mientras que para el Ni es de esperar un comportamiento correspondiente a los metales de la clase a .

El primer estudio a realizar ha sido, en consecuencia, el de las posibles interacciones entre el NH_3 líquido y los complejos $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2]$.

ii) Reacciones de amonación de $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2$, ($\text{X}=\text{Cl}, \text{I}, \text{SCN}$)

Sobre 50 ml de NH_3 líquido, contenido en un recipiente provisto de placa filtrante G-3 , se añade 1 mmol de $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2]$. En el momento de entrar en contacto, esta sustancia con el disolvente se observa que éste toma una coloración azul-violeta característica de los amino-complejos de Ni, a la vez que se observa la separación de un sólido blanco en el medio de reacción. Después de filtrar y lavar varias veces se evacua la sustancia. Del líquido de filtrado, después de eliminar el NH_3 , se recoge una sustancia de color azul-violeta.

El sólido blanco se ha identificado por su espectro IR (141), punto de fusión y microanálisis elemental de C,H. como trifenilfosfina. Su solubilidad en éter es elevada, por lo que esta misma reacción, llevada a cabo en las condiciones síntesis de los compuestos $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$ da lugar a la formación, a partir del $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2]$ de dos sustancias que quedan disueltas en el medio de reacción $\text{NH}_3/\text{éter}$. La cantidad de trifenilfosfina aislada corresponde a 1,8 mmol.

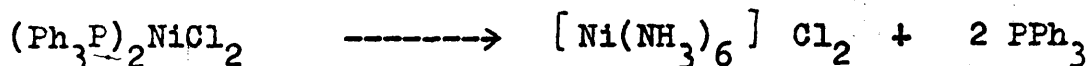
La sustancia azul-violeta se ha identificado por espectroscopía IR y análisis de Ni, H, N, como $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

Análisis :

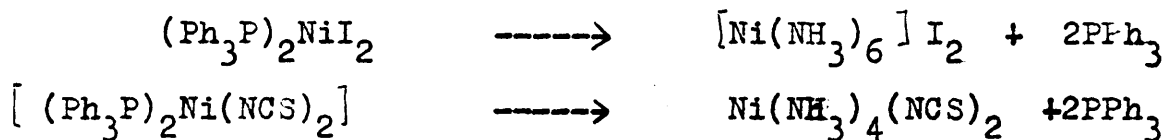
calculado para $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$:H, 7,80;N,36,40; Ni, 25,44
encontrado	:H, 7,92;N,36,28; Ni, 24,92

La cantidad de aminocomplejo de Ni aislada es de 0,9 mmol.

Estos datos experimentales nos permiten establecer que en NH_3 líquido o en $\text{NH}_3/\text{éter}$, el $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ experimenta el proceso de amonación :



Para los otros dos complejos de níquel, utilizados como productos de partida en la reacción descrita en el apartado anterior, se ha comprobado que experimentan también este proceso de amonación:



Los productos obtenidos se han caracterizado por los métodos utilizados en el caso anterior.

De la comprobación de estas reacciones de amonación podemos deducir que la presencia de éter en el medio de reacción puede tener como finalidad el mantener todas las sustancias en disolución en el caso de producirse, como primer paso de la reacción, esta interacción del complejo de níquel de partida con el disolvente.

iii) Reacciones de $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2$, $(\text{X}=\text{Cl}, \text{I})$ y $\text{PhC}\equiv\text{CM}$
 $(\text{M}=\text{Na}, \text{K})$

Chatt y Shaw (59), en una serie de estudios sobre alquiny y aril derivados de Ni (II), obtuvieron $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$ a partir de $\text{PhC}\equiv\text{CNa}$ y $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$. No existen sobre él más datos que el de su punto de fusión

Desde el comienzo del trabajo nos había parecido de interés su estudio con fines comparativos respecto al derivado análogo de $(\text{p-DEB})^{2-}$ que esperábamos obtener, especialmente desde el punto de vista de la influencia de la carga negativa sobre la estabilidad, ya que el complejo $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CPh})]$ es neutro y los derivados análogos del $(\text{p-DEB})^{2-}$ siempre tendrían carácter aniónico, aunque de carga menor que los tetraalquínilderivados.

En este caso hemos considerado que un estudio detallado de la reacción podría sernos útil en el intento de interpretar la anomalía encontrada.

La reacción se ha llevado a cabo, según describen los autores citados, a partir de $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2]$, así como del yodo-complejo y $(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{M}$, ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$). En todos los casos la reacción ha conducido a la obtención del complejo $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$, que se ha identificado por su análisis químico y punto de fusión como $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$. Su espectro IR (fig.26) se estudia más adelante.

Análisis:

calculado para $\text{C}_{44}\text{H}_{35}\text{P}_2\text{Ni}$: C, 79,35; H, 5,15; Ni, 7,42

encontrado : C, 78,49; H, 5,25; Ni, 7,60

El proceso seguido ha sido el descrito en la bibliografía, según el cual, se añade el complejo inicial de níquel sobre una suspensión de sal alcalina. Debido a esta circunstancia se hace difícil poder afirmar si el complejo inicial de níquel actúa como tal o hay amonación previa.

A fin de averiguar las consecuencias de la amonación previa del complejo inicial de níquel, se ha llevado, a cabo la reacción con los mismos productos de partida pero en orden inverso.

Se conoce que la reacción de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]$ ó $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ y alquilniluros alcalinos conduce a la ob-

tención de tetraalquinil-complejos. Dado que la amonación de los compuestos de partida de níquel da lugar a la formación en el medio de reacción de estos compuestos, hemos considerado de interés el conocer si el producto final de la reacción era independiente del orden en que se añaden los reactivos.

La reacción se ha llevado a cabo de la manera siguiente : A 100 ml de NH_3 /éter 3:1 se añade 1 mmol de $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2]$. Se observa que tiene lugar instantáneamente la amonación. La adición de 10 mmol del fenilacetiluro, alcalino da lugar instantáneamente a la formación de un precipitado amarillo. Se agita durante 4 hr de manera intermitente y se mantiene la mezcla de reacción durante varias horas a temperatura inferior a la de ebullición del NH_3 . Una vez eliminado el exceso de sal alcalina por adición de NH_4Cl , se añade agua para disolver las sales formadas y se lava con éter y agua hasta la eliminación total de haluros alcalinos. El producto obtenido puede ser identificado como el $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$, ya descrito.

Del hecho de que el producto final de la reacción sea independiente del orden en que se añaden los reactivos puede deducirse que, en el primer caso, en que se añade el complejo de níquel sobre el fenilacetiluro alcalino, puede haber tenido lugar también una amonación previa a la reacción.

Si a partir de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ y $\text{KC}\equiv\text{CPh}$ se obtiene $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CPh})_4]$ es probable que tenga lugar la formación de esta especie entre los productos intermedios de la reac

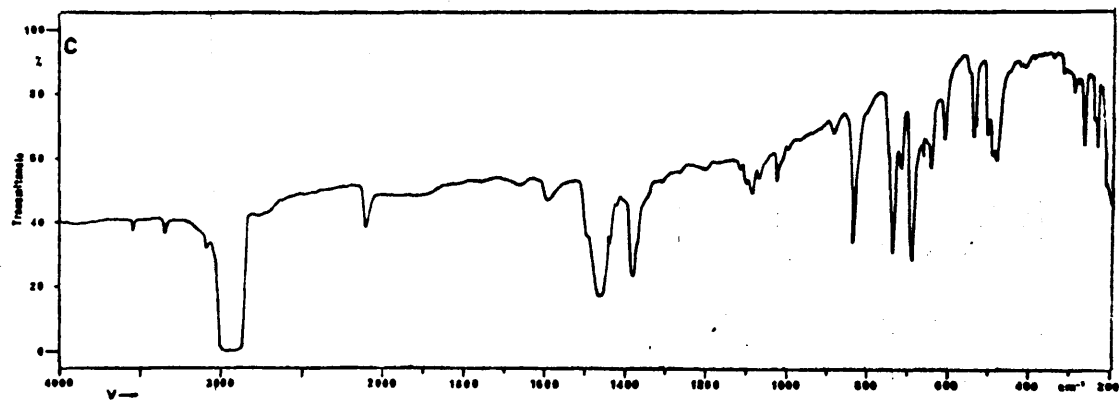
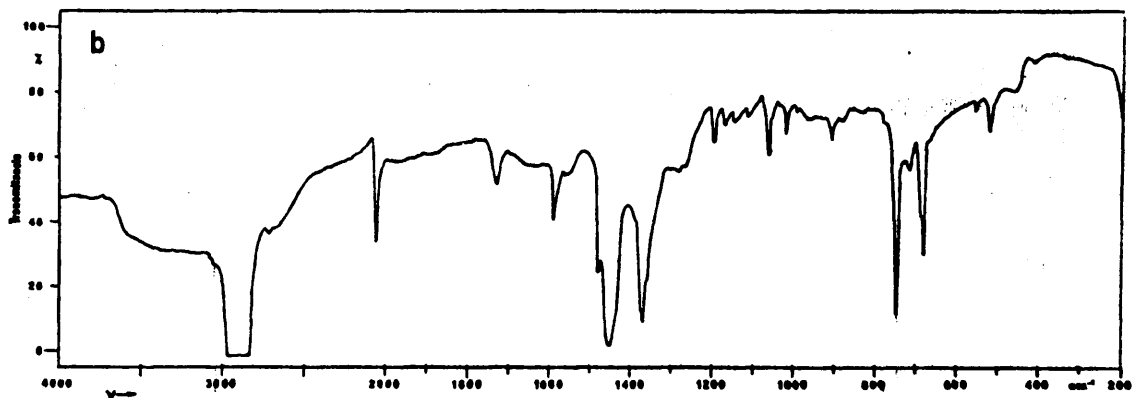
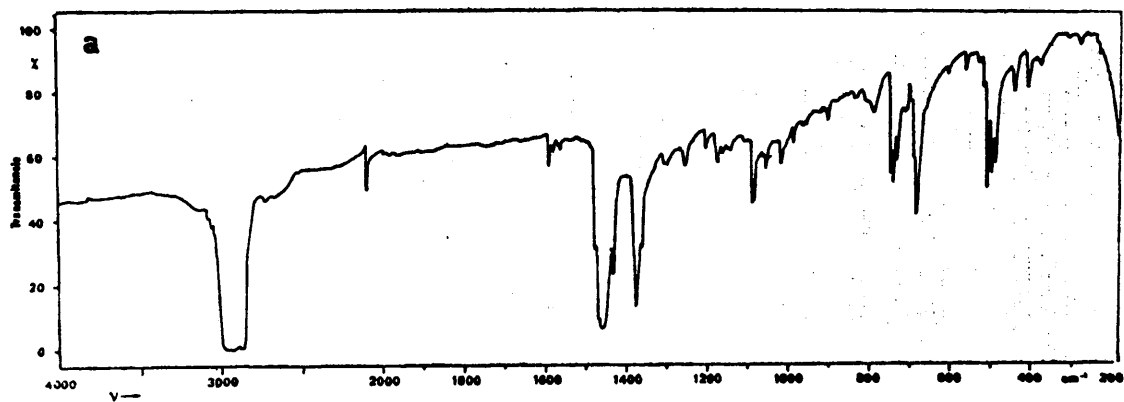


Fig. 26 .- Espectros infrarrojos a) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$
 b) intermedio en la reacción de $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiI}_2$
 y $\text{KC}\equiv\text{CPh}$; c) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{p-DEB})_2$

ción. Este complejo se encuentra en presencia de ligandos Ph_3P , que están disueltos en la fase etérea y pueden tomar parte en nuevos procesos de sustitución.

Se ha intentado aislar el producto intermedio formado en la reacción, de color amarillo, menos intenso que el del $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$. A pesar de los intentos realizados, dicho compuesto no ha podido ser aislado en un grado de pureza suficiente para su caracterización. Es muy inestable frente al agua y toma coloración parda por efecto de la humedad atmosférica, comportamiento análogo al de los tetrafeniletinilos, aunque, respecto a éstos manifiesta una mayor estabilidad térmica. Esta inestabilidad frente al agua y agentes protolíticos hace pensar en la posibilidad de que tenga carácter aniónico. No ha sido posible la purificación del compuesto por recristalización en disolventes orgánicos por su carácter extremadamente lábil. El espectro IR (fig. 26) muestra que la banda de absorción asignable a la tensión ($\text{C}\equiv\text{C}$) está desplazada hacia frecuencias más bajas respecto a la posición de esta banda en el $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$ y su frecuencia está más próxima a la correspondiente al $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CPh})_4]$.

En el caso de la reacción de $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2]$, ($\text{X}=\text{Cl}, \text{I}$) con $\text{K}_2\text{p-DEB}$ hay que considerar la elevada insolubilidad de la posible especie intermedia $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{p-DEB})_2]$ así como el que el ligando $(\text{p-DEB})^{2-}$ actúa como puente entre dos átomos de níquel. Ambos hechos dificultarían la intervención de la trifenilfosfina, disuelta en éter, en el proceso de la reacción.

iv) Reacción de $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ y $\text{K}_2(\text{p-DEB})$

Se ha hecho, en primer lugar, un estudio del comportamiento de la sustancia de partida $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$ en el medio de reacción, NH_3 líquido. Se ha comprobado que en este caso no tiene lugar un proceso análogo al de amonación de los $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2]$.

La reacción se lleva a cabo por filtración de una disolución de 1,01 g (5 mmol) de $\text{K}_2\text{p-DEB}$ en 75 ml de NH_3 , sobre 0,40 g (1 mmol) de $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$ en 75 ml de NH_3 contenidos en un recipiente provisto de placa filtrante G-3. Después de unos minutos de agitación intermitente y de mantener la mezcla de reacción durante unas horas a temperatura inferior a la de ebullición del NH_3 , se filtra el sólido formado y se lava 10 veces con 50 ml de NH_3 y se seca al alto vacío.

El sólido formado, de color blanco amarillento, manifiesta inestabilidad hacia el agua y agentes protolíticos. Bajo N_2 seco puede conservarse durante varios días a temperatura ambiente sin alteración.

Análisis

calculado para	$\text{K}_2 \left[(\text{Ph}_3\text{P})_2 \text{Pd}(\text{p-DEB})_2 \right] 2 \text{NH}_3$
	C, 67,87; H, 4,44; N, 2,82; Pd, 10,74; K, 7,89
encontrado	C, 66,58; H, 4,26; N, 3,04; Pd, 11,30; K, 7,56

El rendimiento de la reacción es del 78%. Su espectro IR puede verse en la fig. 26.

C.- Interpretación estructural de las propiedades y estudio de la estabilidad de los alquinilo-complejos de Ni(II) y Pd(II) preparados.

Todos los complejos sintetizados de Ni(II) y Pd(II) son tetracoordinados con configuración plano cuadrada, alrededor del átomo metálico.

Para el Ni(II) los complejos de p-DEB se han obtenido a partir de complejos de configuraciones diferentes: hexacoordinados $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]$, tetraédricos $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiI}_2]$ y cuadrado planos $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. Se observa la sustitución total de los ligandos. La configuración cuadrado plana del $\text{K}_2 \text{Ni}(\text{p-DEB})_2$ ha sido confirmada por el carácter diamagnético de dicho complejo. La gran tendencia del complejo a retener NH_3 puede estar relacionada con la insaturación coordinativa del Ni(II) ya que éste tiene dos electrones menos de los necesarios para alcanzar la configuración electrónica del Kr.

Su carácter de polvo microcristalino hace pensar en una estructura tridimensional. En la fig. 27 se representa un plano de una posible estructura. Los iones Ni^{2+} y $(\text{p-DEB})^{2-}$ forman un anión polímero y los iones K^+ deben estar situados en esta estructura en posiciones próximas a los grupos funcionales $\text{C}\equiv\text{C}$. En esta estructura plana quedan huecos de tamaño adecuado para que puedan intercalarse planos análogos en posición perpendicular a éste y otros análogos paralelos a él, lo cual originaría una red tridimensional con canales estructurales.

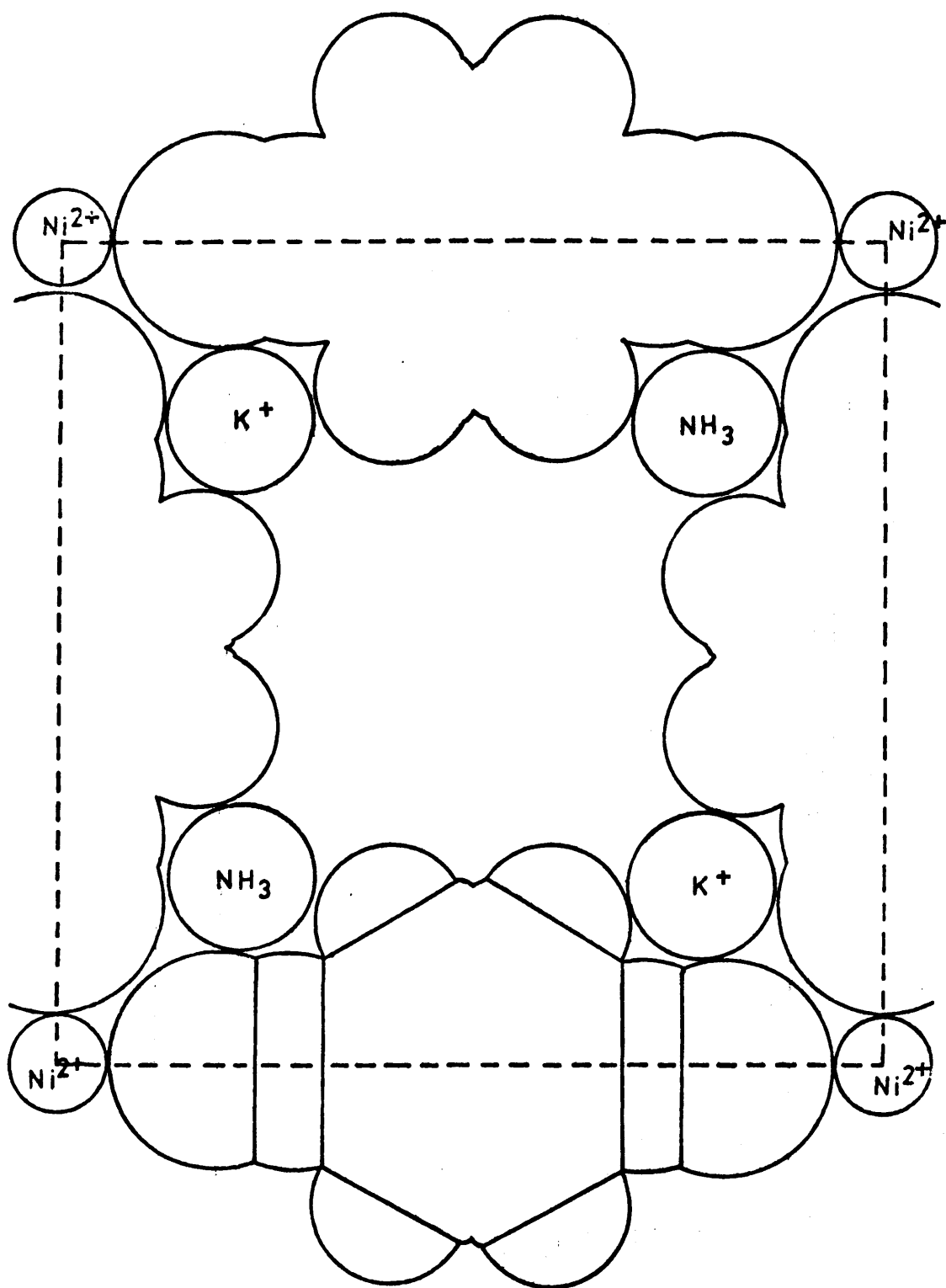


Fig. 27 .- Plano de la posible estructura de $K_2[Ni(p-DEB)_2] \cdot xNH_3$

El derivado del $\text{PhC}\equiv\text{C}^-$, que fue obtenido por Chatt a partir de $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2]$, sin que aporte sobre él más datos que el de su punto de fusión, se ha sintetizado también por sustitución parcial de ligandos en los complejos $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2]$, ($\text{X}=\text{Br}$, I , SCN), de configuración tetraédrica los tres primeros y cuadrado plana el último. El complejo sintetizado es también diamagnético y muy probablemente de configuración trans, ya que se observa una única banda de absorción en la zona de las tensiones $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ tanto en el espectro del sólido como en disolución, como se discutirá más tarde. El hecho de que se obtenga un único compuesto a partir de los complejos tetraédricos $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2]$, ($\text{X}=\text{Br}$, I) y a partir del cuadrado plano trans- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NCS})_2]$ apoya también la configuración trans del complejo obtenido, ya que en las reacciones de sustitución en complejos cuadrado planos tiene lugar retención de la configuración. El carácter neutro de este complejo ha sido puesto de manifiesto por la falta de conductividad de sus disoluciones en acetona y nitrobencono.

Los derivados de $\text{Pd}(\text{II})$ obtenidos lo han sido a partir de $\text{Pd}(\text{CN})_2$, $[\text{Pd}(\text{CN})_2 \text{ en}]$, $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$, todos ellos cuadrado planos, y siendo el segundo de configuración cis. Este complejo se ha utilizado como posible camino para obtener un complejo de configuración cis en el caso de que tuviera lugar una sustitución parcial de ligando. Se ha encontrado que cuando se utilizan cianocomplejos como productos de partida, la sustitución de estos ligandos es total a diferencia de lo que sucedía en el caso de los hidrocarburos acetilénicos del tipo $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (55). Los cristales de $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{p-DEB})_2]$ tienen aspecto de láminas. El anión polímero plano, representado en la fig. 27 como

parte de la estructura del complejo correspondiente de Ni, puede servir también para representar la estructura de este complejo. Probablemente la elevada insolubilidad del anión polímero complejo $[\text{Pd}(\text{p-DEB})_2]^{2-}$ formado, favorece la sustitución total de ligandos del complejo de partida. La menor labilidad de los complejos de Pd(II) frente a los de Ni(II), (142), se manifiesta en la necesidad de un mayor tiempo de reacción para la formación de los derivados del primero.

A partir de $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$ tiene lugar la sustitución de ligandos Cl^- por $(\text{p-DEB})^{2-}$, dando lugar a un complejo cuadrado plano trans, de aspecto microcristalino. El exceso considerable de $\text{K}_2\text{p-DEB}$ sobre la cantidad estequiométrica, utilizado en la reacción, puede ser la causa de que en este caso el dianión $(\text{p-DEB})^{2-}$ coordine por un solo extremo. Este es el único complejo en que se da este hecho, ya que en todos los demás el ligando $(\text{p-DEB})^{2-}$ actúa como puente entre dos átomos metálicos. La formación de estos aniones polímeros es el origen de la elevada insolubilidad en diferentes disolventes, como éter, THF, piridina, acetona, frente al carácter soluble de las especies neutras $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$.

Estudio de la estabilidad

Se ha definido a un compuesto como "estable" cuando resiste la acción de la degradación térmica, oxidativa, y a la hidrólisis (143). Ya que cada uno de los tipos de descomposición dependerá de la energía de activación que suponga el proceso, es necesario considerarlos por separado.

Aunque los agentes protolíticos son capaces de romper el enlace M-C para dar lugar al hidrocarburo libre, su acción dependerá en gran parte de la naturaleza iónica o neutra del compuesto. Los compuestos de tipo iónico manifiestan una elevada sensibilidad hacia el agua y demás agentes protolíticos, siendo apreciablemente mayor esta sensibilidad en los derivados de Ni(II) que en los derivados de Pd(II). Muy probablemente (144) la ruptura del enlace M-C por la acción del agua comienza por una interacción entre la molécula de agua y el átomo metálico. En el caso de los dos metales que consideramos, hay que tener en cuenta que para el Ni(II) esta interacción queda favorecida tanto por la tendencia del Ni(II) a aumentar su número de coordinación como por la mayor afinidad de la molécula de agua por este último ion metálico. Frente a los ácidos diluidos manifiestan un proceso de carbonización. La elevada estabilidad frente a la hidrólisis del complejo $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CPh})]$ probablemente tiene su origen en su carácter hidrófobo, debido a que se trata de moléculas neutras en las cuales el níquel está rodeado de restos orgánicos de carácter hidrófobo.

En el estudio de la estabilidad térmica se observa una marcada diferencia entre los derivados de Ni(II) y Pd(II) con $(\text{p-DEB})^{2-}$ como único ligando. En ambos casos su naturaleza iónica da lugar a que no pueda hablarse de una temperatura de fusión, ya que a temperatura relativamente baja tiene lugar la descomposición. Muy probablemente la ruptura del enlace M-C es homolítica en los alquínil-complejos (145). En este caso no puede darse la β -eliminación, cuya existencia como camino de descomposición ha si-

do puesta de manifiesto en numerosos compuestos con enlace $M_{\text{transic.}}-C_{\text{alquilo}}$. La estabilidad térmica de los derivados de Ni(II) es apreciablemente menor que la de los de Pd(II). Se ha considerado (88) que la fuerza del enlace M-C puede relacionarse con el valor de $S^2 / \Delta E$ siendo S la integral de solapamiento y ΔE la diferencia de electronegatividades entre los dos átomos. Teniendo en cuenta los valores de ambas magnitudes para enlaces $M-C_{\text{sp}}$ ($M=\text{Ni}, \text{Pd}$), podemos establecer entre las fuerzas de estos enlaces la relación $\text{Pd-C} > \text{Ni-C}$.

El derivado Ni, $K_2[\text{Ni}(\text{p-DEB})_2] \cdot x\text{NH}_3$, experimenta por calentamiento la pérdida parcial de las moléculas de NH_3 . Estas moléculas de NH_3 que se pierden por evacuación podrían estar situadas en los canales estructurales que resultan de la interpenetración de los dos planos de aniones (fig. 27). Esta pérdida hace vulnerables al ataque, por parte de las moléculas de oxígeno, a los átomos de Ni del interior de la estructura lo que justificaría el carácter pirofórico del compuesto evacuado. En la descomposición a temperatura ambiente en presencia del oxígeno del aire se forma Ni metálico cuya presencia es fácil de detectar por su comportamiento ferromagnético.

Para el derivado $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$ se ha encontrado, como se describe en la bibliografía (59) un punto de fusión de $170-72^\circ\text{C}$, fusión que va acompañada de descomposición. Se han llevado a cabo ensayos para establecer el proceso a través del cual tiene lugar la descomposición térmica. Se ha observado que el calentamiento en vacío a la temperatura del punto de fusión, en un recipiente provisto de dedo frío permite recoger sólidos blancos cristalinos

cuyo punto de fusión, así como su espectro IR, indica que se trata de una mezcla de bifenilo y trifenilfosfina. El espectro IR del residuo muestra claramente la falta de bandas de absorción en la región de la tensión del enlace $\text{-C}\equiv\text{C-}$, lo que indica que simultáneamente a la fusión tiene lugar una alteración en el ligando.

El calentamiento en las mismas condiciones y a la temperatura de 120°C durante 20 hr conduce a la separación de PPh_3 , que se recoge en el dedo frío. Este producto se ha identificado por su punto de fusión y espectro IR. El es--pectro IR del residuo, de color pardo, muestra que sigue existiendo en dicho residuo una unión $\text{Ni-C}\equiv\text{C-Ph}$, aunque algo modificada, ya que la frecuencia de la tensión $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ se ha desplazado hacia frecuencias menores, 2089 cm^{-1} y la banda atribuible a $\nu(\text{Ni-C})$ se encuentra a 570 cm^{-1} .

D.- Estudio del espectro infrarrojo de los alquiniло-com--plejos de Ni(II) y Pd(II)

El estudio comparativo respecto del $\text{H}_2\text{p-DEB}$ de los espectros IR de los complejos de Ni(II) y Pd(II) obtenidos con $(\text{p-DEB})^{2-}$ como único ligando o con otros ligandos también presentes, como PPh_3 , pone de manifiesto en primer lugar la ausencia de todas las bandas que implican modos de vibración asociados al grupo $\equiv\text{C-H}$. Se observa la permanencia, sin variaciones notables de frecuencia, de las vibraciones propias del ligando en las que no están implicados los átomos de C acetilénicos. Algo análogo puede deducirse del estudio comparativo respecto del $\text{Cs}_2(\text{p-DEB})$, cuyan bandas de absorción pueden considerarse como las más

próximas a las del dianión $(p\text{-DEB})^{2-}$. Las modificaciones observadas en el espectro IR de los complejos, respecto al del $\text{Cs}_2(p\text{-DEB})$, ponen de manifiesto la influencia de la coordinación sobre las vibraciones propias del ligando. Como consecuencia de la formación de los enlaces de coordinación M-C, son de esperar bandas de absorción correspondientes a vibraciones asociadas a este enlace.

En la Tabla 10 se recogen las frecuencias de las bandas de absorción más características, con indicación de las intensidades relativas.

a) Vibraciones propias de los ligandos

La primera característica a destacar es la modificación apreciable de frecuencia en la banda de tensión

$\nu(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{asim}}$ por coordinación. Se observa que la coordinación da lugar a un fortalecimiento del enlace $\text{C}\equiv\text{C}$. Este aumento en el orden de enlace puede atribuirse a la disminución en la polarización de los enlaces σ y π al intervenir el par electrónico solitario localizado sobre el átomo de C en la formación de un enlace σ de coordinación con el átomo metálico.

En la posición de la frecuencia de vibración

$\nu(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{asim}}$ influye, además del factor de coordinación indicado, que da lugar a un fortalecimiento del enlace $\text{-C}\equiv\text{C-}$, la capacidad del ligando $\text{R-C}\equiv\text{C}^-$ para intervenir con sus orbitales π^* vacíos en la formación de enlaces adicionales con los orbitales d ocupados del átomo metálico (fig.2). La formación de este enlace conduce a una dis-

Tabla 10 .- Vibraciones de tensión $C\equiv C$ y $M-C$ para diferentes alquiniilocomplejos

Compuesto	$\nu(C\equiv C)$ (cm^{-1})	$\nu(M-C)$ (cm^{-1})
$K_2[Ni(p-DEB)_2]$	2059	552
$K_2[Pd(p-DEB)_2]$	2074	549
$K_2[Ni(C\equiv CPh)_4]$	2066	-
$Ba[Pd(C\equiv CPh)_2(CN)_2]$ (54)	2116	-
$(Ph_3P)_2Ni(C\equiv CPh)_2$	2095	573
$(Et_3P)_2Ni(C\equiv CPh)_2$ (7)	2085	570
$K_2[(Ph_3P)_2Pd(p-DEB)_2]$	2073	553
$(Ph_3P)_2Pd(C\equiv CPh)_2$ (7)	2110	548
$Hg(p-DEBH)_2$ (149)	2140	-

minución en el orden de enlace $-C\equiv C-$, ya que sus orbitales π^* participan en la formación de los orbitales moleculares, de los cuales el enlazante estará ocupado por electrones del metal. La frecuencia observada refleja el efecto global de ambas influencias. Como se ha indicado anteriormente, no se han logrado resultados satisfactorios hasta este momento en el intento de evaluar la contribución π al enlace total. La unión M-C en la que se da la mayor participación covalente en el enlace se presenta para el mercurio. En este caso no es probable la participación de los orbitales π del ligando en el enlace.

Para todos los complejos estudiados el valor de la frecuencia observada $\nu(C\equiv C)$ es menor que la del hidrocarburo. De este hecho no pueden deducirse conclusiones cuantitativas válidas, ya que tiene lugar un acoplamiento vibracional entre los modos de tensión $\nu(C\equiv C)$ y $\nu(\equiv C-H)$ que pertenecen a las mismas especies de simetría.

Del estudio de los datos recogidos en la Tabla 10 se observa, en los complejos de Ni(II) y Pd(II) con $(p-DEB)^{2-}$ como único ligando, que la frecuencia de tensión $\nu(C\equiv C)$ crece del Ni al Pd. Una variación en el mismo sentido se encuentra para $\nu(C\equiv N)$ en los ciano-complejos de estos dos metales.

Para la simetría local del anión $[M(p-DEB)]^{2-}$, D_{4h} , de las cuatro tensiones $C\equiv C$ dos pertenecen a las especies de simetría a_{1g} y b_{1g} , que serán únicamente activas al Raman, y las otras dos tensiones pertenecen a la especie e_u , activa al IR. Muy probablemente, por efecto de la simetría

de posición y dada la forma de las bandas, pueden ser activas en el sólido modos no permitidos en el ión complejo libre, de modo análogo a lo observado en ciano-complejos (123).

En los complejos $\text{trans-}[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$, de simetría D_{2h} , sólo uno de los modos que implican tensiones $\text{-C}\equiv\text{C-}$ son activas al IR. Para el complejo $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ dicha frecuencia se encuentra a 2095 cm^{-1} . El espectro de este complejo en disolución benzoénica, que puede considerarse como el correspondiente a la especie molecular sin las interacciones propias del sólido, coincide totalmente con el del sólido.

Las vibraciones propias del ligando PPh_3 en los complejos en que dicha especie se encuentra unida al metal de transición junto con ligandos $\text{RC}\equiv\text{C}^-$ no sufren modificaciones apreciables, respecto a las del ligando libre.

En la zona del espectro correspondiente a las deformaciones del grupo $\text{C-C}\equiv\text{C}$ en el plano y fuera del plano se observa una disminución notable de la intensidad de las bandas respecto a las del hidrocarburo.

b) Modos de vibración que implican enlaces M-C

Los modos de vibración asociados a los enlaces Ni-C y Pd-C han sido relativamente pocos estudiados excepto en los cianocomplejos de estos metales para los que, a pesar de ello, hay en la bibliografía asignaciones poco precisas y en algunos casos contradictorias (147,148).

Se acepta generalmente que para estos compuestos $\nu(\text{M-C}) > \delta(\text{M-CN})$.

Las frecuencias de tensión metal-carbono para compuestos con enlace metal-alquilo se encuentran en el intervalo de $648\text{--}420\text{ cm}^{-1}$. Para complejos cuadrado planos de Pd(II) dichas bandas de tensión se encuentran en el intervalo de $534\text{--}435\text{ cm}^{-1}$.

Para alquiniocomplejos de Ni y Pd del tipo $\text{trans-}[(\text{R}_3\text{P})_2\text{M}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$ se han asignado bandas de tensión (M-C) en el intervalo $600\text{--}530\text{ cm}^{-1}$ (7). Para tetraalquiniocomplejos de Ni(II) no existen datos de asignación de bandas (M-C).

En los complejos de estos metales del tipo $\text{trans-}[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$, la tensión (M-C)_{asim} se ha asignado a bandas de absorción en la región $575\text{--}550\text{ cm}^{-1}$. En los tetraalquiniol-derivados la existencia en la región $550\text{ a }520\text{ cm}^{-1}$ de los dos modos de deformación (C-C \equiv C) dificulta la asignación. En algunos de los compuestos puede asignarse la tensión (M-C)_{asim} a un hombro de la banda correspondiente a la deformación C-C \equiv C fuera del plano en la zona de mayor frecuencia. Según esta asignación las bandas

(Pd-C)_{asim} para los tetraalquiniol-derivados se encuentran a frecuencias menores que las correspondientes a los bis(trifenilfosfina)dialquiniolcomplejos, para un mismo ligando, (p-DEB)²⁻. En los complejos de Ni la falta de datos del $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CPh})_4]$ y el no haber podido obtener el bis(trifenilfosfina)dialquiniolcomplejo para el ligando (p-DEB)²⁻ impiden esta comparación. Para el compuesto in

termedio aislado en la reacción de $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2]$ y $\text{KC}\equiv\text{CPh}$, se observa una banda asignada a la tensión asimétrica Ni-C de frecuencia menor que la asignada al mismo modo de vibración para el trans- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$.

Todo ello parece indicar un fortalecimiento del enlace M-C en los complejos en que además de los ligandos alquinilo hay ligandos trifenilfosfina.

III . CONCLUSIONES

III. CONCLUSIONES

- 1.- Las únicas sales alcalinas del p-dietinilbenceno que han sido aisladas, en la reacción de éste con diferentes metalantes, corresponden a la sustitución de los dos hidrógenos de carácter ácido por el metal alcalino. Las sales monoalcalinas no han podido aislarse debido probablemente a su elevada solubilidad en el medio de reacción. De estas sales sólo la de litio presenta - tendencia a la solvatación en disolventes de carácter fuertemente dador, como el tetrahidrofurano.
- 2.- Todas las sales del p-dietinilbenceno son estables a la temperatura ambiente y pueden conservarse en atmósfera inerte por tiempo indefinido. En la descomposición térmica de las sales de sodio y potasio no ha podido aislarse ningún producto orgánico. A 200°C subsisten todavía dichas sales, si bien se acusa un oscu - recimiento que indica una carbonización parcial.
- 3.- El calentamiento a 500°C en vacío dinámico de la sal de Na da lugar a la formación de espejo metálico en las partes frías del recipiente y a un residuo negro, que se ha identificado por difracción de rayos X como un compuesto laminar, de composición NaC_{120} , que es una de las fases del sistema Na/grafito, descritas en la bibliografía.
- 4.- En el calentamiento en vacío dinámico de la sal potásica comienza a formarse espejo de metal a 380°C. El residuo aislado para esta temperatura da un diagrama

de difracción de Rayos X que indican la presencia de una fase de composición KC_{120} , no descrita en la bibliografía. El residuo de calentamiento a $500^{\circ}C$ en vacío da un diagrama de difracción que corresponde a la fase KC_{30} , que tampoco está descrita en la bibliografía. En esta fase, de composición intermedia entre KC_{24} y KC_{36} los átomos de metal se sitúan alternadamente entre cada dos y tres planos de átomos de C de la estructura del grafito.

5.- Los espectros IR de las sales alcalinas del p-dietinilbenceno muestran claramente la sustitución total del H de los grupos etinilo. La frecuencia de la vibración de tensión $\nu(C\equiv C)$ de simetría b_{1u} afectada por el carácter más o menos electronegativo del metal. Existe una relación lineal entre dicha frecuencia de tensión y la electronegatividad del átomo metálico. En los derivados de K, Rb y Cs se observa la presencia de dos bandas en la región de las tensiones $-C\equiv C-$, que corresponden a las dos vibraciones $\nu(C\equiv C)$ de simetría b_{1u} y a_g . Esta última puede hacerse activa en el IR por efecto de la simetría de posición en el sólido.

6.- Se han sintetizado complejos de tipo σ de Ni(II) y Pd(II) del p-dietinilbenceno haciendo reaccionar en amoníaco líquido distintos compuestos, sales o complejos, de dichos metales que no contienen ligandos fosfina, con la sal de potasio del hidrocarburo. En ambos casos, el complejo obtenido contiene $(p-DEB)^{2-}$ como único ligando, que se encuentra coordinado a átomos metálicos probablemente por los dos grupos alquínico,

dando lugar a un anión polímero. Ambos complejos son diamagnéticos y, por tanto, de configuración plana - cuadrada y su estabilidad térmica, a la hidrólisis y a la acción del oxígeno es baja.

- 7 .- Por reacción de $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ y $\text{K}_2\text{p-DEB}$ en NH_3 líquido se ha sintetizado un complejo cuya composición responde a la fórmula $\text{K}_2[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{p-DEB})_2]$. No ha sido posible obtener el complejo de Ni(II) análogo a éste. Los intentos de síntesis han conducido al complejo que contiene únicamente ligandos p-DEB.

- 8 .- Se ha obtenido el compuesto $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$, cuya síntesis estaba ya descrita en la bibliografía, para estudiar el mecanismo de la reacción que conduce a la formación de complejos del tipo $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{C-R})_2]$ e investigar la causa de la imposibilidad de obtener el correspondiente al p-DEB. Se ha encontrado que los productos de partida $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiX}_2$ se amonolizan instantáneamente en el medio de reacción NH_3 líq./éter, con formación de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ y separación de fosfina. El producto final, $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$, es independiente del orden en que se añaden los reactivos. Se ha comprobado que la reacción de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ con sales alcalinas conduce a la formación del tetraalquínil - complejo, por lo cual ésta es una de las posibles especies intermedias que intervienen en la reacción. Aunque el producto intermedio no se ha podido aislar completamente puro, el espectro infrarrojo coincide con el del $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CPh})_4]$. De este estudio se concluye que si el compuesto intermedio con alquínilos como únicos ligandos es muy insoluble, como ocurre en el

caso del p-DEB, la reacción no prosigue y se aísla este compuesto.

- 9 .- Se han estudiado los espectros infrarrojos de los complejos obtenidos. Se observa un desplazamiento hacia frecuencias mayores de la banda de absorción $\nu_{C\equiv C}$ respecto al valor de 1978 cm^{-1} , correspondiente a la sal de Cs, que se considera como propia del anión no perturbado. Dicho desplazamiento puede atribuirse a la redistribución de carga (σ y π) que tiene lugar por coordinación del C_{sp} al átomo metálico, con lo que disminuye la polarización del enlace $C\equiv C$.

En el espectro infrarrojo del compuesto $(Ph_3P)_2Ni(C\equiv CPh)_2$ la frecuencia ν_{M-C} se ha asignado a una banda de absorción a 573 cm^{-1} . En el caso de los derivados del p-DEB la existencia de las bandas de deformación del grupo $-C\equiv C$ a 525 y 547 cm^{-1} impiden una asignación precisa de las bandas de tensión M-C , que aparecen como hombros de estas bandas.

- 10.- Se ha hecho un estudio detallado de los espectros IR del p-dietinilbenceno y p-dietinilbenceno- $d_{1,10}$ y Raman del primero, que ha conducido a la asignación de todas las bandas de absorción de los espectros vibracionales de dichas especies. El objeto de este estudio, interesante en sí mismo, ha sido el facilitar la asignación de las bandas de los espectros infrarrojos de los derivados metálicos de este hidrocarburo.

IV . BIBLIOGRAFIA

- (1) MOISSAN, H. Compt. Rend. 126, 302 (1898)
- (2) LIEBERMANN, C. Liebigs Ann. Chem. 135, 268 (1865)
- (3) NAST, R. Angew. Chem. Int. Ed. 4, 366 (1965)
- (4) CALVIN, G. y COATES, G.E. ; Chem. Ind. 160, (1958)
- (5) CHATT, J. y SHAW, B.L. ; J. Chem. Soc. 4020, (1959)
- (6) COLLAMATI, I. y FURLANI, A.; J. Organometal. Chem., 17 , 457, (1969)
- (7) MASAI, H., SONOGASHIRA, K. y HAGIARA, N.; J. Organometal. Chem., 26, 271, (1971)
- (8) BRUCE, M.I., HARBOURNE, D.A., WAUGH, F. y STONE, F.G.A. ; J. Chem. Soc. A , 356, (1968)
- (9) WALLENWEIN, G. ; Tesis Doctoral, Hamburgo, 1968
- (10) LESPIEAU, J. y DELUCHAT, C.R. ; Compt. Rend., 683 (1930)
- (11) RIED, W. ; Angew. Chem., 24, 973, (1964)
- (12) HAY, A.S. ; J. Org. Chem., 25, 637, (1960)
- (13) CRAM, D.J. ; "Fundamentals of Carbanion Chemistry" , Academic Press, New York - London , 1965
- (14) WITTIG, G. ; Naturwissensch., 30, 698, (1942)
- (15) PEARSON, R.G. y DILLON, R.C. ; J. Am. Chem. Soc., 75, 2439, (1953)
- (16) DESSY, R.E., OKUZUMI, Y. y CHEN, A. ; J. Am. Chem. Soc. 84, 2899, (1962)
- (17) BRDICKA, R. "Grundlagen der physikalischen Chemie" , VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Vol. 5. Berlin , 1965
- (18) JOLLY, W.J. y HALLADA, C.J. ; "Liquid Ammonia in Non-Aqueous Solvent Systems" , S. 23, Ed. T.C. Waddington Academic Press, London, 1965

- (19) JANDER, G., SPANDAU, H. y ADDISON, C.C. ; "Chemie in nichtwässrigen Lösungsmitteln" , B.I., Teil b, pág. 297, F. Wieweg und Sohn, Braunschweig, 1966
- (20) REMBAUM, A. ; J. Polym. Sci. Part C, 29, 157-86, (1970)
- (21) GUTMANN, F. y LYONS, L.E.; "Organic Semiconductors" , Wiley, New York, 1967
- (22) SEANOR, A.A. ; Advances in High Polymers, 3 , (1965)
- (23) ERMAKOWA, A. y CHERKASHIN, B. ; Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim., 5, 1187-9, (1972)
- (24) BROUDE, V.L. , GOLDANSKII, V.I. y GORDON, D.A. ; Khim. Vys. Energ., 2, 165-71, (1968)
- (25) EGLINGTON, E. y GALBRAITH, A.R. ; J. Chem. Soc., 99 , (1959)
- (26) HAY, A.S. ; J. Polym. Sci. Part A-1, 7, 1625, (1969)
- (27) GUARAMADZE, E.D., RAMADZE, A.K., YASHUII, K.A. y KANDARELI, T.K. ; Elektron Ionnye Profsessy Toerd. Telakh. Akad. Nauk. Gmz SSSR, Inst. Fiz., 2, 58-62, (1965)
- (28) MORTILLARO, L. ; Mater. Plast. Elastomeri, 34, 898-904, (1968)
- (29) KHIM, P.J., MASAI, H., SONOGASHIRA, K. y HAGIARA, N.; Inorg. Nuc. Chem. Letters, 6, 181, (1970)
- (30) HAY, A.S. ; J. Polym. Sci., Part A-1, 7, 1625, (1969)
- (31) ASTAF'EV, I.V. y SHATENSHTAIN, A.I. ; Zh. Optika i Spectrosk., 6, 631, (1959)
- (32) PEARSON, R.G. ; J. Am. Chem. Soc., 85, 3533, (1963)
- (33) PEARSON, R.G. y SONGSTAD, J.J.; J. Am. Chem. Soc., 89 , 1827, (1967)

- (34) HILL, R.W., PRATT, R. y WILLIAMS, D.E.; Discuss. Faraday Soc. , 47, 165, (1959)
- (35) MOISSAN, H. ; C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 157, 138, (1913)
- (36) NAST, R. y GREMM, J. ; Z. anorg. allg. Chem., 325, 62, (1963)
- (37) NAST, R., WALLENWEIN, G. y OHLINGER, M.; Chem. Ber., 102 , 435, (1969)
- (38) REICHLE, W.T. ; "Sigma-Bonded Organometallic Chemistry" in "Characterization of Organometallic Compounds" Ed. M. Tsutsui, Wiley Interscience, 1971, Vol. II, pág. 670
- (39) SKINNER, H.A. ; "The Strengths of Metal-to-Carbon Bonds" in "Advances in Organometallic Chemistry" , F.G. A. Stone, R. West Eds., Academic Press, New York, 1964 , Vol. II, pág. 68
- (40) REICHLE, W.T. ; loc. cit. pág. 673
- (41) WEISS, E. y PLASS, H. ; Chem. Ber., 101, 2947, (1968)
- (42) EBEL, H.F.; Tetrahedron, 21, 699-707, (1965)
- (43) VEILLARD, A. ; J. Chem. Phys., 48, 2012, (1968)
- (44) BAIRD, N.C., BARR, R.F. y DATTA, R.K. ; J. Organometal. Chem., 59, 65-81, (1973)
- (45) LONDON, F. ; Trans. Faraday Soc. , 33, 8 , (1937)
- (46) LAGOWSKI, J.J. y MOCZYGENBA, G.A. ; "Liquid Ammonia", in "The Chemistry of Non-Aqueous Solvents", Acad. Press, New York - London , 1967
- (47) AHRLAND, J., CHATT, J. y DAVIES, W.J. ; Quart. Rev. XII 3, 265 (1958)

- (48) FOWLES, G.W.A. y NICHOLIS, D.; Quart. Rev., 16, 19, (1962)
- (49) MARTINEZ CROS, J. y LE BOUCHER, L. ; Anal. Soc. esp. Fis. Quim., 34, 66, (1936)
- (50) WATT, G.W. y DAVIS, D.D. ; J. Am. Chem. Soc., 70, 3753, (1948)
- (51) WATT, G.W., BROODO, A., JENKINS, W.A. y PARKER, S. ; J. Am. Chem. Soc., 76, 5989, (1954)
- (52) WATT, G. W., CHOPPIN, G.R. y HALL, J.L. ; Electrochem. Soc., 101, 229, (1954)
- (53) WATT, G.W. y DAWES, J.; J. Am. Chem. Soc., 81, 8, (1959)
- (54) NAST, R. y HORL, W. ; Chem. Ber., 95, 1470, (1962)
- (55) NAST, R. y HEINZ, W.; Chem. Ber., 95, 1478, (1962)
- (56) NAST, R. y VESTER, K.L.; Z. anorg. allg. Chem. , 279, 146, (1955)
- (57) NAST, R., VESTER, K.L. y GRIESSHAMER, H.; Chem. Ber. , 90, 2678, (1957)
- (58) NAST, R. y KASPERL, H. ; Z. anorg. allg, Chem., 295, 227, (1958)
- (59) CHATT, J. y SHAW, B.L.; J. Chem. Soc., 1718, (1960)
- (60) YAMAZAKI, H., NISHIDO, T., MATSUMOTO, Y., SUMIDA, S. y HAGIARA, N.; J. Organometal. Chem., 6, 86, (1966)
- (61) KIM, P.J., MASAI, H., SONOGASHIRA, K. y HAGIARA, N. ; Inorg. Nucl. Chem. Letters, 6, 181, (1970)
- (62) REPPE, W. y SCHWECKENDIECK, W.J. ; Ann. Chem., 560 , 104, (1948)
- (63) MERIWETHER, L.S., LETO, M.F., COLTHUP, E, C. y KENNERLY, G.W. ; J. Org. Chem., 27, 3930, (1962)

- (64) MARVIN, W.A. McCALL, M.A. y COOVER, H.V. ; U.S. Pat.
3.290.401
- (65) CALVIN, G. y COATES, G.E. ; J. Chem. Soc., 2008, (1960)
- (66) MASAI, H., SONOGASHIRA, K. y HAGIARA, N.; Bull. Chem.
Soc. Japan, 44, 2226, (1971)
- (67) POPE, W.J. y PEACHEY, S.J. ; Proc. Chem. Soc., 86, (1907)
- (68) CROSS, R.J. ; Organometal. Chem. Rev., 2, 97, (1967)
- (69) FURLANI, A., COLLAMATI, I. y SARTORI, G.; J. Organome-
tal. Chem., 17, 463, (1969)
- (70) JENSEN, K.A. ; Z. anorg. allg. Chem., 229, 265, (1936)
- (71) DIETL, H., REINHEIMER, H., MOFFAT, J. y MAITTLIS, P.M.;
J. Am. Chem. Soc., 92, 2276, (1970)
- (72) APPLETON, T.G., CLARK, H.C. y PUDDEPHATT, J. ; Inorg.
Chem., 11, 2074, (1972)
- (73) PARSHALL, G.W. ; J. Am. Chem. Soc., 88, 704, (1966)
- (74) COOK, C.D. y JAUHAL, G.S.; Can. J. Chem., 45, 301,
(1967)
- (75) MASAI, H., SONOGASHIRA, K. y HAGIARA, N. ; J. Organo-
metal. Chem., 34, 397, (1972)
- (76) BLAKE, D.M. y NYMAN, C.J.; J. Am. Chem. Soc., 92 ,
5359, (1970)
- (77) CULLEN, W.R. y HOU, F.L. ; Can. J. Chem., 49, 3404 ,
(1971)
- (78) BADDLEY, W.H., PANATTONI, C., BANDOLI, G., CLEMENTE,
D.A. y BELLUCO, U.; J. Am. Chem. Soc. , 93, 5590, (1971)
- (79) NAST, R. y MOERLER, H. ; Chem. Ber., 99, 3787, (1966)
- (80) NELSON, J.H., JONASSEN, H. y ROUNDHILL, D.M. ; Inorg.
Chem., 8, 2591, (1969)

- (81) STEWART, R.P. y TREICHEL, P.M. ; J. Am. Chem. Soc., 92, 2710, (1970)
- (82) VENANZI, L.M. ; Chem. Brit. , 4, 162, (1968)
- (83) PETTIT, R. ; Quart. Rev. , 25, 1, (1971)
- (84) CHISHOLM , M.H., Clark, H.C. y MANZER, L.E. ; Inorg. Chem. 11, 1269, (1972)
- (85) DAVIES, G.R., MAIS, R.H.B. y OWSTON, P.G.; J. Chem.Soc. A, 1750, (1967)
- (86) SPOFFORD, W.A., CARFAGNA, P.D. y AMMA, E.L. Inorg.Chem. 6, 1553, (1967)
- (87) FIRTH, R.A. , HILL,R.W.y PRATT,R.; J. Chem. Soc. A , 2428, (1968)
- (88) WEENY, M., MASON, R. y TOWL, D.C.; Discuss. Faraday Soc., 47, 20, (1969)
- (89) COATES, G.E. y PARKIN, C.; J. Chem. Soc. A, 421,(1963)
- (90) APPLETON, T.G., CLARK, M.C. y MANZER, L.E.; Coord.Chem. Rev., 10, 398, (1973)
- (91) KUMAR, G., BLACKBURN, J.R., ALBRIDGE, R.G., MODDEMAN, W.E. y JONES, M.M.; Inorg. Chem., 11, 296, (1972)
- (92) MODDEMAN, W.E., BLACKBURN, J.R., KUMAR, G. MORGAN, K. A.,ALBRIDGE,R.G. y JONES,M.M.;Inorg.Chem.,11, 1715, (1972)
- (93) MASON, R., MINGOS, D.M.P. y RUCCI, G.; J. Chem. Soc. Dalton Trans., 16, 1729, (1972)
- (94) SABHERWAL, I.H.y BURG, A.B. ; Chem. Comm.,853,(1969)
- (95) WILKINSON, G.; "Organometallic Chemistry International Conference".Moscu, 1971; Butterworths,London,pág. 627

- (96) ASHCROFT, S.J. y MORTIMER, C.T.; J.Chem.Soc.A, 930, (1967)
- (97) EGGAR, K.W.; J. Organometal. Chem., 24, 501, (1970)
- (98) ORCHIM, M. ; Advances in Catalysis, 16, 8, (1966)
- (99) JAFFE, H.H. y DOAK, G.O.; J. Chem. Phys., 21, 2, (1953)
- (100) BRATERMAN, P.S.; Chem. Comm. J. Chem. Soc., 761, (1972)
- (101) BRATERMAN, P.S. y CROSS, R.J.; J. Chem. Soc. Dalton, 657, (1974) ; Chem. Soc. Rev., 2, 271, (1972)
- (102) YAGUPSKY, G., MOWAT, W., SHORTLAND, A. y WILKINSON, G. Chem. Comm., 1369, (1970)
- (103) BAIRD, M.C.; J. Organometal. Chem., 64, 289, (1973)
- (104) MINGOS, D.M.P.; Chem. Comm. J. Chem. Soc., 165, (1972)
- (105) COSEE, P.; J. Catalysis, 3, 80, (1961)
- (106) YAMAMOTO, T., YAMAMOTO, A. y RED, S.J.; J. Am. Chem. Soc., 93, 3350, (1971)
- (107) THOMPSON, J. y BAIRD, M.C.; Can. J. Chem. , 48, 3443, (1970)
- (108) NAST, R. y ROOS, R.; Z. anorg. allg. Chem., 272, 242, (1953)
- (109) SCHWARZENBACH, G. ; "Komplexon-Methoden", publicación de la casa Siegfried A.G., Zofrigen, 1953
- (110) HORL, W. ; Tesis doctoral, Heidelberg, 1961
- (111) IUPAC Comission des methodes microchimiques et d'analyse des traces : Erreurs en microanalyse organique elementaire. Pure Appl. Chem. 1 , 411, (1967)
- (112) MORENO, V. y CAO, A.; Instituto "Elhúyar" C.S.I.C. , comunicación privada
- (113) GOUY, L.G. ; Comp. Rend., 109, 935, (1889)

- (114) CURTIS, N.F.; J. Chem. Soc., 3147, (1961)
- (115) CORBELLINI, M. y TURNER, L. ; Chim. e Ind. , 42, 251, (1960)
- (116) ADAMS, D.M. y RAYNOR, J.B.; "Advanced Practical Inorganic Chemistry", J. Wiley, 1965, pág. 106
- (117) MORENO, V., ROJAS, E. y ALVAREZ, A.; Instituto "Elhúyar" C.S.I.C., comunicación privada
- (118) JUZA, R., FASOLD, K. y HAEBERLE, C.; Z. anorg. allg. Chem., 234, 75, (1937)
- (119) GROSSMANN, H. ; Ber., 37, 565, (1904)
- (120) VENANZI, L.M. ; J. Chem. Soc. , 719, (1958)
- (121) SHOBATAKE, K. y NAKAMOTO, K.; J. Am. Chem. Soc., 92 , 3332, (1970)
- (122) FERNELIUS, W.C. y BURBAGE, J.J. ; "Inorganic Syntheses", Mc.Graw-Hill, 1946, Vol. II, pág. 227
- (123) McCULLOUGH, R.L. y JONES, L.H.; Spec.Chim. Acta, 16, 929, (1960)
- (124) BURMEISTER, J. y BASOLO, F.; Inorg. Chem., 1588, (1964)
- (125) JOUVE, P.; Ann. Phys., 1, 127-160, (1966)
- (126) RABINOVITCH, B.S., LOONEY, F.S.; J. Am. Chem. Soc., 75, 2652, (1953)
- (127) EVANS, J.C., NYQUIST, R.A.; Spec. Acta, 16, 918, (1960)
- (128) RIED, W. y WESELBORG, K. ; Liebigs Ann. Chem., 635 , 97, (1960)
- (129) VARSANYI, G.; "Vibrational Spectra of Benzene derivatives", Academic Press, New York - London, 1969
- (130) GASTILOVICH, E.A. y SHIGORIN, D.N.; Optics and Spectroscopy , 10, 312, (1961)

- (131) GASTILOVICH, E.A. y SHIGORIN, D.N.; Ibid. Sup. 290, (1966)
- (132) WOSTKOWIAK, B. y QUEITNEG, R.; Compt. Rend. Sc. Paris, serie B, 262, 811, (1966)
- (133) WEISS, E y HENCKEN, G.; J. Organometal. Chem., 21, 265-8, (1970)
- (134) ASTM X-Ray Powder Data File
- (135) ASHER, R.C.; J. Inorg. Nucl. Chem., 10, 238, (1959)
- (136) RECHT, H.L., MOLTEN, G. W. y GILMARTIN, D.E.; J. Inorg. Nucl. Chem., 23, 275-8, (1961)
- (137) HISASUE, M. y YOSHIKAWA, S.; Zairyo, 13, 465, (1964)
- (138) HEROLD, A. y SAEHR, D.; Compt. Rend., 250, 545, (1960)
- (139) SCHLEEDE, A. y WELLMANN, M.; Z. Phys. Chem., 18 B, 1, (1962)
- (140) RUDORFF, W. y SCHULZE, E.; Z. anorg. allg. Chem., 277, 156-71, (1956)
- (141) RAO, N.R.; Can. J. Chem., 39, 171, (1961)
- (142) LANGFORD, C.H. y GRAY, H.B.; "Ligand substitution processes". Benjamin, New York - Amsterdam, 1965, pág. 49
- (143) PARSHALL, G.W. y MROWCA, J.J.; Adv. Organometal. Chem., 7, 157, (1968)
- (144) STONE, F.G.A.; Nature, 232, 534, (1971)
- (145) WILKINSON, G. Comunicación privada
- (146) Documentation on Molecular Spectroscopy, ficha nº A, 0838
- (147) ADAMS, D.M.; "Metal-Ligand and Related Vibrations", Edward Arnold, London, 1967, pág. 167
- (148) JONES, D.H.; "Inorganic Vibrational Spectroscopy", Vol. 1, Marcel Dekker, New York, 1971
- (149) CANO, M.; Instituto "Elhúyar, C.S.I.C., comunicación privada